Série A, n° 3916
N° d'ordre : 4767

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN BLANC

1re *THÈSE.* — « CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RÉACTIONS ANORMALES DE RÉFORMATSKY. »

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24-11-1962 devant la Commission d'examen.

MM. KASTLER, *Président.*

A. KIRRMANN, J. WIEMANN, *Examinateurs.*

B. GASTAMBIDE *(Invité)*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

1962

[illegible]

Série A, nº 3916
Nº d'ordre : 4767

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN BLANC

1re *THÈSE*. — « CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RÉACTIONS ANORMALES DE RÉFORMATSKY. »

2e *THÈSE*. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1962 devant la Commission d'examen.

MM. KASTLER, *Président*.

A. KIRRMANN, J. WIEMANN, } *Examinateurs.*
B. GASTAMBIDE *(Invité)*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9
—
1962



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen.................. M. ZAMANSKY

G. JULIA .... T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE .... T Théories physiques.
PRENANT .... T Anatomie et Histologie comparées.
GRASSÉ .... T Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST .... T Chimie organique.
CHAUDRON .... T Chimie appliquée.
WYART .... T Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER .... T Zoologie.
MANGENOT .... T Biologie végétale (Orsay).
AUGER .... T Physique quantique et Relativité.
MONNIER .... T Physiologie Générale.
PIVETEAU .... T Paléontologie.
ROCARD .... T Physique (E.N.S.).
CARTAN .... T Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE........... T Chimie générale.
FAVARD .... T Géométrie supérieure.
COULOMB .... T Physique du Globe.
M^lle^ COUSIN .... T Biologie Animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN .... T Chimie minérale.
DRACH .... T Zoologie.
KASTLER .... T Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI .... T Génétique.
RIVIÈRE .... T Géologie S.P.C.N. et sédim.
GAUTHERET .... T Biologie Végétale (P.C.B.).
LUCAS R. .... T Recherches Physiques.
THOMAS A. .... T Biologie cellulaire.
ARNULF .... T Optique appliquée.
MORAND .... T Physique Enseignement.
SOLEILLET .... T Physique (P.C.B.).
FORTIER .... T Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON .... T Astronomie.
PETIT .... T Biologie maritime.
QUENEY .... T Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN .... T Embryologie.
EICHHORN .... T Botanique.
DE CUGNAC......... T Biologie Végétale (S.P.C.N.).
M^lle^ CAUCHOIS ...... T Chimie Physique.
THELLIER .... T Physique du Globe.
L'HERITIER .... T Biologie Générale (Orsay).
GRIVET .... T Radioélectricité (Orsay).
PONCIN .... T Mécanique Générale.
DUBREIL .... T Arithmétique et Théorie des nombres.
QUELET .... T Chimie organique.
CAGNIARD .... T Géophysique appliquée.
CHAMPETIER .... T Chimie Macromoléculaire.
CUVILLIER .... T Micropaléontologie.
JUNG .... T Pétrographie.
TRILLAT............ T Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN .... T Chimie organique et structurale.
JACQUINOT .... T Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY .... T Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES .... T Théories Physiques.
AMIEL .... T Chimie générale.
HOCART .... T Minéralogie et Cristallographie.
J. P. MATHIEU .... T Physique (Optique).
COUTEAUX.......... T Biologie animale (P.C.B.).
MAY .... T Zoologie (Orsay).
CHOQUET .... T Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN .... T Biologie Végétale marine.
GUINIER .... T Physique des Solides (Orsay).
JOST .... T Physiologie comparée.
FORTET .... T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
SCHWARTZ .... T Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD........... T Physiologie végétale.
MALAVARD .... T Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT .... T Calcul différentiel et intégral.
NORMANT .... T Synthèse organique générale.
BENARD .... T Chimie Minérale.
BUVAT .... T Botanique (E.N.S.).

DUGUÉ............. T Statistiques Mathématiques.
SOULAIRAC .... T Psychophysiologie.
ULRICH .... T Physiologie Végétale.
MARÉCHAL .... T Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN .... T Théories Chimiques.
CHADEFAUD .... T Botanique.
M^lle^ LE BRETON..... T Physiologie de la nutrition.
SALEM .... T Mathématiques générales.
LELONG .... T Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLIERS......... T Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN .... T Topologie Algébrique.
FRANÇON .... T Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD .... T Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT .... T Mathématiques (M.P.C.).
PISOT .... T Tech. Mathém. de la Phys.
ROCH .... T Géologie.
SCHATZMAN .... T Astrophysique.
TERMIER .... T Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY .... T Mathématiques générales.
LENNUIER .... T Physique (M.G.P.).
RIZET.............. T Génétique (Orsay).
ROUTHIER .... T Géologie appliquée.
M^me^ TONNELAT ...... T Physique Théorique.
DIXMIER .... T Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY .... T Chimie générale.
AIGRAIN .... T Électrotechnique générale.
BRUSSET .... T Chimie systématique.
M. LEVY .... T Physique théorique des hautes Énergies (Orsay).
M^me^ CHAIX .... T Chimie biologique.
M^me^ HUREL-PY .... Biologie Végétale (P.C.B.).
PIAUX .... T Chimie (M.P.C.).
BRUN .... T Mécan. théoriques des fluides.
LEDERER .... T Chimie biologique.
M^me^ DUBREIL....... T Mathématiques (Agrég.).
M^me^ LELONG .... T Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR .... T Géologie (S.P.C.N.).
COTTE .... T Physique électricité.
DUBOIS J. E. .... T Chimie organique.
LAMOTTE .... T Zoologie (E.N.S.).
MICHEL A. .... T Chimie Minérale (Orsay).
OLMER .... T Énergétique générale.
ROUAULT........... T Électricité (Orsay).
GAUTHIER .... T Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ .... T Chimie physique.
BROSSEL .... T Physique atomique.
BUSER .... T Physiologie comparée.
CAMUS .... T Physiologie végétale (B.M.P.V.).
CASTAING .... T Physique (Orsay).
CURIEN .... T Minéralogie et Cristollagraphie.
MOYSE .... T Physiologie végétale (Orsay).
NOIROT .... T Évolution des Etres Org.
PANNETIER .... T Chimie générale (Orsay).
POSSOMPES .... T Zoologie.
PULLMANN .... T Chimie théorique.
TEILLAC............ T Physique nucléaire et Radioactivité.
TONNELAT .... T Biologie physicochimique.
VILLE.............. T Économétrie.
WILLEMART .... T Chimie (P.C.B.).
DODE .... T Chimie (Orsay).
FREYMANN .... T Recherches Physiques.
GUINOCHET .... T Biologie végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
ROLLET .... T Chimie (P.C.B.).
M^lle^ JOSIEN .... T Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY .... T Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT .... T Électronique (Orsay).
CHAPELLE .... T Physique (Orsay).
DELANGE........... T Mathématiques (Orsay).
DENY .... T Mathématiques générale (Orsay).
GERMAIN .... T Mécanique théorique des fluides.

Lucas G.	T	Géologie.
Allard	T	Chimie physique.
Berthelot	T	Physique fondamentale des hautes Énergies (Orsay).
Bricart	T	Météorologie et phys. de l'Atmosphère.
Mme Albe-Fessard	T	Psychophysiologie.
Friedel	T	Physique des Solides (Orsay).
M. Julia		Études des Moléculaires naturelles complexes.
Lender	T	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
Magat		Physicochimie des radioéléments.
Mlle Quintin	T	Électrochimie.
Monod	T	Chimie du métabolisme.
Benoit	T	Physiologie animale (Orsay).
De Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Haissinsky	T	Radiochimie.
Lemee	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.) (Orsay)
Guérin	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
Chatelet M		Chimie (P.C.B.).
Jean	T	Physique nucléaire (Orsay).
Mattler	T	Physique (S.P.C.N.) (Orsay).
Michel L		Physiques théoriques des Hautes Énergies (Orsay).
Bergerard	T	Zoologie (Orsay).
Bertein	T	Électronique (Orsay).
Bouissières		Chimie des Radioéléments (Orsay).
Mme Couture	T	Thermodynamique et Mécanique physique.
Ellenberger	T	Géologie appliquée.
Franc		Biologie animale (P.C.B.).
Schnell		Botanique tropicale (Orsay).
Stolkowski		Physiologie générale.
Acher		Chimie biologique (Orsay).
Baudoin		Biologie animale (P.C.B.).
Beaumont		Biologie animale (S.P.C.N.).

Blamont	T	Géophysique Ionosphère.
Bourreau		Botanique.
Curie D		Physique (M.G.P.).
Durand-Delga		Géologie.
Fréon	T	Chimie organique (Orsay).
Heller	T	Physiologie végétale.
Tortrat	T	Calcul des Probabilités.
Cailleux		Géologie (S.P.C.N.).
Magnan	T	Physique (S.P.C.N.).
Daudel	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
Mlle Fourcroy		Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mme Choquet-Bruhat	T	Mécan. analytique et mécan. céleste.
Mlle Veil		Physiologie générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck	T	Mécanique physique et expérimentale.
Lacombe	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
Brochard	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Mathématiques (M.P.C.) (Orsay).
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).
Caire		Géographie physique et Géologie dynamique.
Comolet	T	Mécanique des fluides.
Coraboeuf		Physiologie animale.
Delloue		Physique de l'exosphère.
Gorenflot		Botanique II (Orsay).
Houillon		Biologie animale (P.C.B.).
Jullien J.		Chimie (P.C.B.).
Malgrange	T	Technique Mathématique de la Physique.
Olivier		Antropologie.
Nozeran	T	Botanique II (Orsay).
Blanc-Lapierre		Physique ENS. (Orsay).
Chevaugeon	T	Botanique (Orsay).

Secrétaire général...... R. Poullain.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550219_0043

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Chimie organique Structurale, sous la direction de Monsieur le Professeur Wiemann, à qui j'exprime ici toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier, tout particulièrement, Monsieur le Professeur B. Gastambide dont les conseils et les encouragements constants m'ont été très précieux.

Que Monsieur le Professeur Kastler et Monsieur le Professeur Kirrmann, qui m'ont fait l'honneur de faire partie du Jury de cette thèse, veuillent bien agréer l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie enfin tous les Chercheurs et Aides-techniques dont l'aide me fut si utile.

CHAPITRE PREMIER (1,2)

RÉACTIONS DE RÉFORMATSKY ANORMALES AVEC LES ESTERS α-BROMOSUCCINIQUES. SYNTHÈSES ET HYDROGÉNOLYSES D'ESTERS PARACONIQUES

A. — Introduction.

Au XVI[e] Congrès International de Chimie Pure et Appliquée (3) il a été présenté par B. Gastambide et M[me] Gastambide-Odier une synthèse de l'acide *cis* méthyl-7 bisdéhydrodoisynolique (schéma 1).

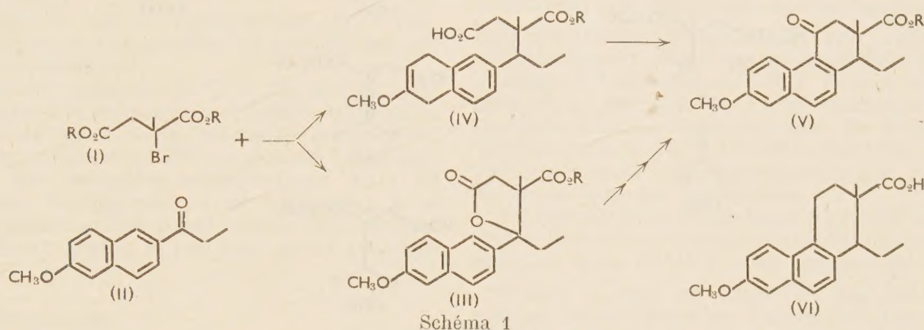


Schéma 1

La lactone III est obtenue en utilisant une réaction de Reformatsky profondément modifiée : une solution xylénique concentrée de cétone II et d'ester bromé I est placée dans un tube à essai. On ajoute un très gros excès de zinc en limaille, activé selon la méthode de Fieser et Johnson (4). Le mélange réactionnel est maintenu à une température de 110° pendant 5 h. L'hydrolyse, par l'acide sulfurique dilué, de la totalité de la masse obtenue permet d'isoler d'une part la lactone (III) et d'autre part un acide (IV), souillé par une quantité assez importante de produits d'auto-condensation de l'ester bromé, extractibles eux aussi par les bases. Ces produits d'autocondensation sont probablement formés de β-cétoesters énolisables provenant de réactions du type Claisen.

Les auteurs ont réussi à détecter la présence de l'acide IV parmi les produits de la réaction de la manière suivante : par cyclisation au moyen de trifluorure de bore en présence de pyridine, cet acide se transforme en cétoester (V), identifié par spectrographie ultraviolette, particulièrement sensible pour de tels composés.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de mettre en évidence d'autres réactions du type : I + II → IV.

L'étude de ces réactions de Réformatsky anormales ainsi que celle de leur mécanisme fera l'objet de ce premier chapitre.

Nous décrirons au cours d'un second chapitre la coupure de certains esters dans des conditions expérimentales analogues, c'est-à-dire par le zinc en présence d'ester α-bromés ou de bromure de zinc.

Chacun de ces chapitres comprendra :

— *une partie théorique* où seront exposées les principales réactions effectuées, suivi d'une discussion des mécanismes envisagés. Un paragraphe annexe sera consacré à la préparation de divers produits, en particulier ceux nécessaires à l'identification des composés obtenus dans les expériences principales.

— *une partie expérimentale* où seront décrites en détail les différentes opérations et les caractéristiques physiques des produits obtenus.

Nous signalerons enfin que nous avons déjà relaté quelques-uns des résultats obtenus dans ces diverses expériences (16, 17).

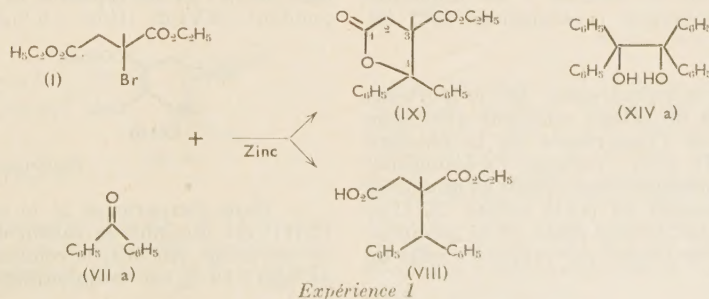
B. — Partie théorique.

1. *Réactions de Reformatsky anormales entre différentes cétones symétriques et des esters α-bromosucciniques.*

1) *Réactions principales.*

a) *Action du zinc et de l'α-bromo α-méthyl succinate d'éthyle sur la benzophénone.*

Dans le but de mettre en évidence des réactions du type I + II → IV, nous avons combiné la benzophénone VII *a*, l'α-bromo α-méthyl succinate d'éthyle I et le zinc en adoptant les conditions expérimentales décrites dans l'introduction. La lactone



Expérience 1

IX, c'est-à-dire le méthyl-3 diphényl-4,4 paraconate d'éthyle, constitue le principal produit de la réaction, accompagné d'un peu de benzopinacol (XIV *a*); mais nous avons également isolé par cristallisation l'acide (VIII), ceci malgré la présence gênante des composés d'auto-condensation de l'ester bromé (expérience 1).

b) *Action du zinc et de l'α-bromosuccinate d'éthyle sur différentes cétones symétriques.*

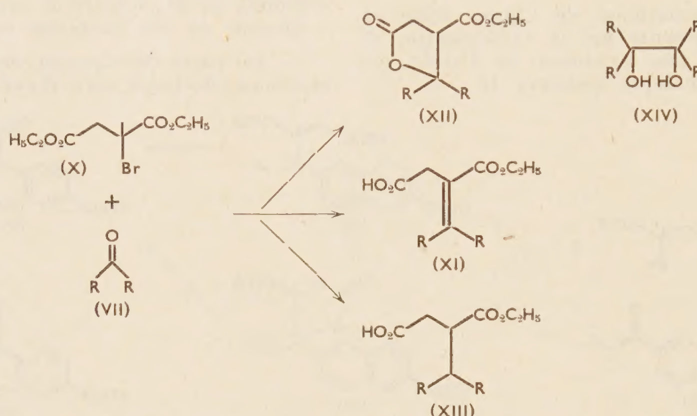
Le résultat précédent était encourageant. Nous avons donc étendu cette réaction de Reformatsky modifiée à différentes cétones symétriques (VII), en utilisant comme ester halogéné l'α-bromo succinate d'éthyle X.

— On remarque également dans les expériences 2 et 3 le faible rendement en lactone; la réaction semble s'orienter dans ce cas vers la formation d'acide saturé.

— Les cétones que nous avons utilisées dans les expériences, 4, 5 et 6 n'ont pas permis de mettre en évidence l'acide saturé (XIII) qui nous intéressait.

— Par contre, dans ces mêmes expériences, les rendements en lactones sont particulièrement élevés, permettant d'utiliser ce type de réaction comme méthode de synthèse de tels esters paraconiques.

— Enfin et, ceci complique l'étude du mécanisme de ces réactions, nous avons pu isoler un peu d'acide ester non saturé (XI *d*) dans le cas de la di-*n*-butylcétone. En fait, cet acide ester non saturé (XI *d*) étant difficile à cristal-



Expériences 2, 3, 4, 5 et 6

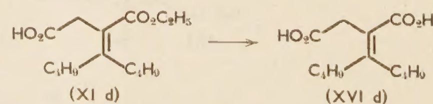
TABLEAU I

Cétone utilisée	Rapport en mol. ester bromé/cétone	Rendement en lactone (XII)	Rendement en pinacol.	Rendement en acide saturé (XIII)	Rendement en acide non saturé (XI)	N° de l'exp.
—	—	—	—	—	—	—
Benzophénone (VII *a*)						
($R = C_6H_5$)	2	(XII *a*) 10 %	(XIV *a*) 9 %	(XIII *a*) 23 % (40 %)		2
	1	(XII *a*) 11 %	8,5 %	(XIII *a*) 13 %		3
Dibenzylcétone (VII *b*)						
($R = C_6H_5 - CH_2$).	2	(XII *b*) 77 %				4
Cyclohexanone (VII *c*)						
($\frac{R}{R}$] = ⬡)...	2,5	(XII *c*) 51 %				5
Di - *n* - butylcétone (VII *d*)$R = C_4H_9$)) .	1	(XII *d*) 49 %			(XI *d*) (6 %)	6

Nous avons résumé dans le tableau I les différents résultats obtenus. Les premières constatations sont les suivantes :

— Dans le cas de la benzophénone, les proportions relatives d'ester bromé et de cétone semblent avoir une influence assez grande sur l'importance de la réaction anormale du type I + II → IV. Lorsque l'α-bromosuccinate d'éthyle et la benzophénone sont utilisés en quantités équimoléculaires le rendement en acide saturé (XIII *a*) est de 13 %. Or ce rendement devient égal à 23 % lorsqu'on double la proportion d'ester bromé par rapport à celle de cétone.

liser, nous l'avons saponifié et identifié le diacide correspondant (XVI *d*) (Rdt = 6 %) (Expérience 6).



Expérience 6.

— Dans l'expérience 2, le rendement en acide saturé (XIII) est diminué en raison de la difficile cristallisation de cet acide. En fait, le rendement semble être supérieur ou égal à 40 % car en saponifiant le produit brut contenant

l'acide ester saturé et en traitant par le diazométhane le diacide formé, le diester méthylique (XV *a*) est obtenu avec un rendement de 40 %.

Les meilleures conditions pour observer la réaction anormale I + II → IV semblent être celles utilisées pour l'expérience 2 où l'acide ester saturé (XIII *a*) se forme de façon prépondérante.

Pour élucider le mécanisme de cette réaction, il était donc indiqué d'utiliser des conditions expérimentales identiques ou voisines.

c) *Préparation et saponification des composés d'autocondensation des esters bromés* I *et* X.

Nous avons signalé la présence gênante de composés d'autocondensation des esters bromés dans les expériences de Reformatsky décrites ci-dessus. Il était possible de vérifier si,par coupure alcaline, on pourrait éliminer de tels composés sous forme de dérivés succiniques solubles dans l'eau et faciliter ainsi la cristallisation des acides esters saturés (VIII) et (XIII).

En faisant réagir du zinc sur l'ester bromé (I) ou (X), en l'absence de cétone, à 110° pendant 16 h on obtient ces composés d'autocondensation.

Nous avons montré (expériences 22 et 23) qu'un traitement alcalin, effectué à la température ordinaire, transforme partiellement ou totalement, selon l'ester α-bromé employé, les cétoesters du type Claisen en dérivés solubles dans l'eau.

Ayant vérifié que les acides esters saturés (VIII) et (XIII) ne sont pas touchés par un tel traitement, nous avons, pour purifier ces acides esters, utilisé dans certains cas un tel traitement alcalin, et ceci sans grand avantage (expérience 2).

2) *Etudes de Mécanismes.*

Nous avons fait quelques expériences en vue d'élucider le mécanisme de ces réactions. *La présence de lactone dans ces diverses expériences peut s'expliquer facilement* par le schéma 2.

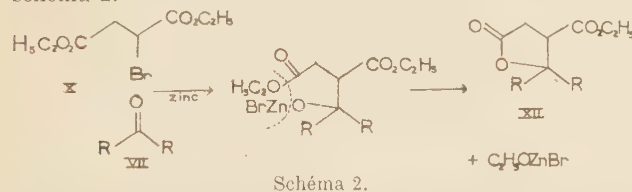


Schéma 2.

Il a été montré par B. Gastambide et Mme Gastambide-Odier que la lactone se forme, partiellement tout au moins, au cours de la réaction de Réformatsky et non pas seulement lors de l'acidification finale (2). Il y a donc, pendant la réaction, production d'alcoolate de ZnBr.

Or les esters paraconiques du type (XII) sont ouverts en acides esters éthyléniques (XI), soit par les métaux alcalins (5), soit par les alcoolates de sodium (6). Ce mode d'ouverture par les alcoolates a d'ailleurs été proposé pour expliquer le mécanisme de la réaction de Stobbe (7). On pouvait donc admettre que l'ester paraconique (XII), en présence d'alcoolate de ZnBr était susceptible de se transformer en acide ester éthylénique (XI). C'est vraisemblablement ce qui a lieu dans le cas de la di-*n*-butylcétone (expérience 6 et schéma 3).

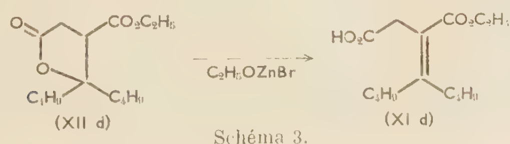


Schéma 3.

Afin d'expliquer la formation de l'acide (XIII *a*) *dans les expériences 2 et 3, nous avons été amenés à formuler une série d'hypothèses puis, à essayer d'infirmer ou de confirmer celles-ci expérimentalement.*

a) *Ouverture de la lactone* (XII *a*) *en acide ester éthylénique* (XI *a*) *et hydrogénation de ce dernier composé en acide ester saturé* (XIII *a*).

L'alcoolate de ZnBr serait responsable de l'ouverture de la lactone (XII *a*) en acide ester éthylénique (XI *a*). Une hydrogénation en cours de réaction, ou consécutive, au moment de l'hydrolyse finale, pourrait expliquer la présence d'acide ester saturé (XIII *a*) parmi les produits isolés.

Différents faits semblent contredire cette hypothèse :

α) L'hydrolyse par l'acide sulfurique du mélange réactionnel s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène susceptible éventuellement de saturer la double liaison de l'acide (XI). Pour éviter cette formation d'hydrogène, nous avons dissous les complexes zinciques dans du benzène et les avons séparés du zinc avant hydrolyse, l'acide sulfurique ne pouvant plus réagir sur le zinc ainsi éliminé.

Or, même en opérant de cette façon (expérience 7), nous avons constaté la présence de l'acide saturé (XIII *a*).

β) L'activation préalable du zinc utilisé en réaction de Reformatsky donne un métal renfermant une certaine quantité d'hydrogène adsorbé. Fieser et Johnson (4) traitent le zinc par de l'acide sulfurique concentré et quelques gouttes d'acide nitrique. En chauffant progressivement jusqu'à 100° ils obtiennent un métal considéré par eux comme particulièrement actif. Nous l'utilisions au début dans nos expériences.

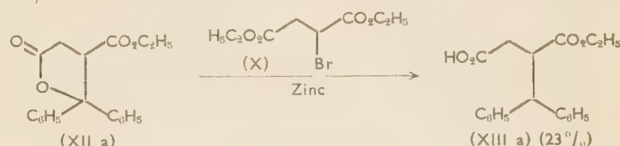
En reproduisant l'expérience 2 avec du zinc simplement lavé à l'alcool, en remplacement du zinc activé, le rendement en acide (XIII *a*) n'est pas modifié (expérience 8).

γ) Il y a aussi un autre fait qui semble infirmer le passage intermédiaire par l'acide non saturé : il est impossible d'envisager l'existence, dans l'expérience 1, d'un acide non saturé qui correspondrait à l'acide (VIII), la double liaison ne pouvant se former.

δ) Afin d'essayer d'hydrogéner l'acide ester éthylénique (XI *a*), nous avons mis cet acide en présence d'α-bromo-succinate d'éthyle (X) et de zinc à 110° pendant 16 h (expérience 9). On retrouve quantitativement, en fin de réaction, l'acide ester non saturé (XI *a*) de départ.

b) *Scission-Hydrogénolyse de la fonction lactonique.*

L'hypothèse d'un acide éthylénique intermédiaire du type (XI) ne nous ayant pas donné satisfaction, il semblait nécessaire d'admettre que la lactone (XII *a*) était susceptible de s'ouvrir selon une réaction nouvelle. Afin de mettre en évidence la scission-hydrogénolyse de lactones, comme le diphényl-4,4 paraconate d'éthyle (XII *a*), par un ester α-bromé en présence de zinc, nous avons traité la lactone (XII *a*) par de l'α-bromo-succinate d'éthyle et du zinc et avons obtenu l'acide saturé (XIII *a*) avec un rendement très voisin de celui de l'expérience 2 (expérience 10).



Expérience 10.

L'acide saturé (XIII) ne se forme pas lorsqu'on utilise les esters α-bromo succiniques et les cétones (VII, *b*, *c* et *d*) (expériences 4, 5, 6). Ceci est probablement dû, d'après notre hypothèse, au fait que les lactones obtenues (XII *b*, *c* et *d*) ne peuvent subir de scission-hydrogénolyse dans les conditions expérimentales utilisées.

C'est ce que nous avons vérifié : le dibenzyl-4,4 paraconate d'éthyle (XII *b*) n'est pas attaqué par l'α-bromo-succinate d'éthyle et le zinc si l'on chauffe à 110° pendant 16 h (expérience 11).

A première vue ces réactions de scission-hydrogénolyse nécessitent une activation par un ou deux noyaux aromatiques. Cependant des expériences en cours semblent montrer que l'emploi d'une température plus élevée permettrait d'étendre cette réaction à d'autres séries.

II. — Schémas de Mécanismes.

1) *Mécanisme radicalaire.*

L'expérience se faisant dans un solvant apolaire et à une température assez élevée, un mécanisme radicalaire pouvait être envisagé.

L'ester bromé en présence de zinc donnerait naissance au radical libre . ZnBr (XVII) (schéma 4), lequel ouvrirait le cycle lactonique du composé (XII *a*). Le nouveau radical (XIX *a*) ainsi obtenu pourrait évidemment soit attaquer une autre molécule, soit se combiner aux radicaux libres se trouvant dans le voisinage, en particulier au radical . ZnBr (schéma 4).

Au moment de l'hydrolyse, le composé (XX *a*) ainsi formé engendrerait l'acide ester saturé (XIII *a*).

Il faut enfin, dans l'hypothèse d'une réaction homolytique, admettre la formation de radicaux . ZnBr. Ceci ne paraît pas impossible : en effet M. Gomberg et W. E. Bachman (9) ont envisagé, avec des preuves apparemment solides, l'existence de radicaux libres . MgI qui permettraient notamment d'expliquer la réduction de la benzophénone en benzopinacol par l'iodure de magnésium en présence de magnésium. Il y aurait l'équilibre :



$$Mg + MgI_2 \rightleftharpoons 2 . MgI$$

Ces réductions par le Mg monovalent semblent importantes puisqu'un article général a été consacré à cette question (10). De même, certains auteurs affirment avoir isolé en phase vapeur, à des températures voisines de 300°, un composé dont la formule brute est voisine de ZnCl (11).

2) *Formation d'un acyloxyorganozincique cyclique.*

Par analogie avec des composés halogénés, on pouvait imaginer que le zinc viendrait s'intercaler entre les atomes

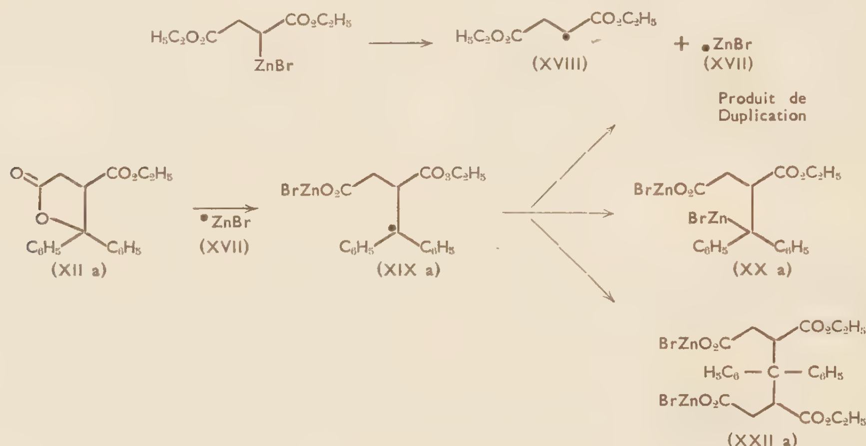


Schéma 4 (*)

Une telle hypothèse suggère la présence simultanée de trois acides-esters extractibles par les bases. Or, seulement 30 % en poids de la fraction huileuse acide obtenue dans la réaction de Reformatsky s'est révélé être l'acide (XIII *a*). Le spectre infrarouge du composé huileux provenant des eaux-mères de cristallisation de l'acide ester saturé (XIII *a*) est très voisin du spectre de (XIII *a*). Nous n'avons pu cependant isoler les acides provenant de l'hydrolyse soit du produit de duplication, soit du composé (XXII *a*); mais on peut imaginer que leurs spectres infrarouge sont assez voisins du spectre de l'acide ester saturé.

En vue de prouver l'existence d'un mécanisme radicalaire, nous avons pensé qu'il serait intéressant de connaître l'effet du chlorure cobalteux sur cette réaction de Reformatsky, ce composé étant connu pour freiner ou accélérer les réactions homolytiques (8). Malheureusement le résultat n'est pas net : on constate seulement une légère diminution de la quantité d'acide ester saturé (XIII *a*) (20 % au lieu de 23 %) ou de diester méthylique (XV *a*) (35 % au lieu de 40 %) (expérience 12).

Nous utilisons d'autre part, pour faciliter l'amorçage des réactions de Reformatsky, une trace de cuivre acétylacétate d'éthyle. Nous avons montré que la réaction donne des résultats identiques en présence ou en l'absence de ce catalyseur (expérience 13).

(*) Les crochets représentent les composés dont l'existence n'a pas été démontrée.

de carbone et d'oxygène de la fonction lactonique. On obtiendrait ainsi (*) un composé qu'on pourrait appeler acyloxyorganozincique (XXXII *a*) (schéma 5). Par hydrolyse on isolerait l'acide ester saturé (XIII *a*).

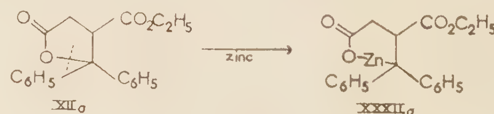


Schéma 5.

3) *Mécanisme ionique.*

Les structures ioniques étant très fréquemment envisagées lors de l'étude des magnésiens, nous avons émis l'hypothèse d'un mécanisme ionique. L'ion ⊕ZnBr, (XXIII), serait capable d'ouvrir la lactone (XII *a*) pour donner la carbocation (XXIV *a*) qui se combinerait à son tour avec l'ion ⊖Br (schéma 6). Le composé bromé ainsi obtenu se transformerait ensuite au contact du zinc en un dérivé, renfermant deux atomes de métal, (XX *a*), qui,

(*) Nous remercions ici bien vivement M. le Professeur Ch. Prévost des conseils nombreux et utiles qu'il a bien voulu nous donner au sujet des mécanismes de ces réactions anormales.

par hydrolyse, engendrerait l'acide ester saturé (XIII *a*).

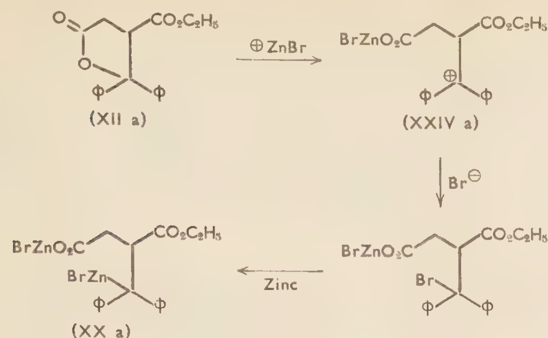


Schéma 6.

III. — *Préparations annexes.*

Nous avons inclus dans ce paragraphe les préparations des divers produits que nous avons utilisés, en particulier ceux nécessaires à l'identification des composés obtenus dans les expériences décrites ci-dessus.

1) *Préparation des esters bromés.*

a) α-bromo α-méthyl succinate d'éthyle I.

Nous avons utilisé la méthode de préparation décrite par B. Gastambide et Mme Gastambide-Odier (12).

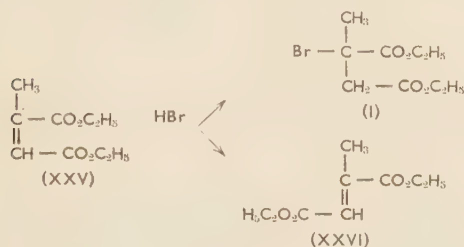


Schéma 7

En opérant à une température supérieure ou égale à 20°, l'acide bromhydrique, ne se fixe pas d'une manière complète sur la double liaison citraconique. Les auteurs ont montré l'existence d'une isomérisation du citraconate d'éthyle (XXV) en mésaconate d'éthyle (XXVI) sous l'influence de l'acide bromhydrique. Comme ce dernier s'additionne difficilement sur le mésaconate, on explique ainsi la présence en fin de réaction, d'un mélange de mésaconate d'éthyle (XXVI) et d'α-bromo α-méthyl succinate d'éthyle I (schéma 7).

Par contre si l'on opère à 0°, l'isomérisation devient très lente et l'on n'obtient pratiquement plus de mésaconate. A cette température on prépare ainsi presque quantitativement l'α-bromo α-méthyl succinate d'éthyle.

Toutes les expériences effectuées avec l'α-bromo α-méthyl succinate d'éthyle ne semblent pas mettre en doute la pureté de ce produit. Il n'en est pas de même de l'α-bromo α-méthyl succinate de méthyle, qui, selon des expériences à confirmer, contiendrait une certaine proportion de diester bromé provenant de l'addition selon Kharasch de l'acide bromhydrique sur la double liaison citraconique.

b) α-bromo succinate d'éthyle X.

Il nous a semblé intéressant d'utiliser les résultats précédents afin de préparer l'α-bromo succinate d'éthyle X (schéma 8).

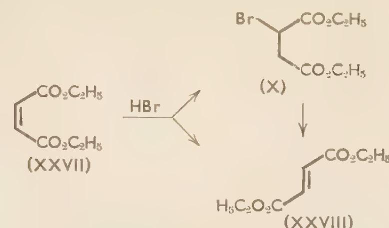


Schéma 8

Le maléate d'éthyle (XXVII) est obtenu avec un bon rendement (82 %) en estérifiant l'anhydride correspondant par l'alcool absolu et l'acide sulfurique (expérience 14). Nous avons fait barbotter de l'acide bromhydrique gazeux dans une solution hexanique de maléate d'éthyle (XXVII) maintenue à 0° (expérience 15). Par rectification, on obtient ainsi 82 % d'α-bromo succinate d'éthyle X.

Nous nous sommes alors demandés si, à des températures supérieures ou égales à 20°, nous pourrions mettre en évidence, comme en série citraconique, une isomérisation du maléate d'éthyle (XXVII) en fumarate d'éthyle (XXVIII). Des expériences effectuées à différentes températures et en particulier à la température ordinaire, ne nous ont pas permis de détecter la présence de fumarate d'éthyle (expérience 16). Néanmoins ceci ne permet pas de conclure que l'isomérisation n'a pas lieu. En effet, nous avons pu vérifier que l'acide bromhydrique se fixe sur le fumarate d'éthyle (XXVIII) comme sur le maléate d'éthyle (XXVII) (expérience 17).

On peut donc préparer l'α-bromo succinate d'éthyle à la température ordinaire, l'isomérisation possible du maléate d'éthyle en fumarate d'éthyle n'ayant aucune influence sur le rendement en ester bromé.

2) *Préparation des acides esters éthyléniques* (XI) *et des acides saturés correspondants* (XIII) *par réaction de Stobbe et hydrogénation.*

Acides esters éthyléniques (XI).

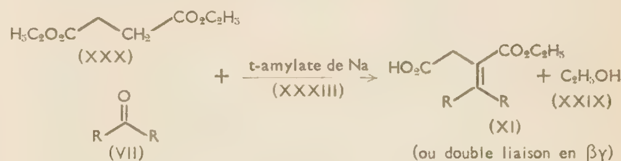


Schéma 9.

Pour préparer les différents acides esters (XI *a*), (XI *b*), (XI *c*) et (XI *d*), nous avons utilisé la méthode décrite par Johnson et ses collaborateurs (13) : le succinate d'éthyle réagit sur les cétones (VII) en présence de *t*-butylate de potassium en donnant les acides esters (XI) (schéma 9).

Nous avons groupé dans le tableau II les résultats obtenus avec les cétones (VII) identiques à celles utilisées dans les réactions de Reformatsky (tableau I). Toutes ces réactions ont été effectuées avec du *t*-amylate de sodium (XXX), plus facile à manier que le *t*-butylate de potassium. Les rendements néanmoins sont bons.

Acides esters saturés (XIII).

Il était alors facile d'hydrogéner sur charbon palladié les acides esters éthyléniques (XI) en acides esters saturés (XIII).

Nous donnerons dans le tableau II l'ensemble des résultats trouvés.

TABLEAU II

Cétones	Rendement en acide ester éthylénique (XI)	Références	Rendement en acide ester saturé (XIII)	Références	Expérience
Benzophénone (VII *a*)	78 % (XI *a*) F = 125-126°	13	95 % (XIII *a*) F = 134,5-135,5°	inconnu	18
Dibenzylcétone (VII *b*)	(XI *b*) F = 127,5-128°	14	81 % (XIII *b*) F = 109,5-110,5°	inconnu	19
Cyclohexanone (VII *c*)	79 % (XI *c*) non cristallisé	15	85 % (XIII *c*) non cristallisé	inconnu	20
Di-n-butyl-cétone (VII *d*)	80 % (XI *d*) non cristallisé	inconnu	95 % (XIII *d*) F = 48-49°	inconnu	21

Dans l'expérience 6, nous avons obtenu, par réaction de Reformatsky et après saponification, le diacide non saturé (XVI *d*) et non l'acide ester (XI *d*) lui-même. Afin de l'identifier, nous avons saponifié l'acide ester (XI *d*) obtenu par réaction de STOBBE en diacide (XVI *d*) (expérience 21).

D'autre part, l'acide ester saturé (XIII *c*) donne, après saponification, l'acide cyclohexyl succinique (XXXI) connu dans la littérature (expérience 20).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les analyses ont été effectuées grâce à l'obligeance de M. DORME du Service de Microanalyse de M. le Professeur QUELLET et du personnel du Laboratoire de Microanalyse de l'École Normale Supérieure. Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur spectrographe Perkin-Elmer Modèle 21 (Service de M. le Professeur WIEMANN).

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un microscope à platine chauffante.

Expérience 1.

Action du zinc et de l'α-bromo α-méthyl succinate d'éthyle sur la benzophénone.

1,25/100 mol. de benzophénone sont dissous dans 10 cm³ de xylène rigoureusement anhydre; on met cette solution dans un tube à essais de 23 mm de diamètre et on ajoute 2,5/100 mol. d'α-bromo α-méthyl succinate d'éthyle. Le tube à essai est placé dans un bain d'huile à 100° et on verse 120 g de zinc en limaille, activé selon la méthode de FIESER et JOHNSON (4) et une trace de cuivre acétyl acétate d'éthyle.

Lorsque l'addition de zinc est terminée, il reste un demi-centimètre de solution au-dessus de la masse de métal. On élève progressivement la température à 110° en surveillant le démarrage de la réaction qui peut être brutal et on maintient cette température pendant 16 h. On hydrolyse le mélange réactionnel en l'attaquant 3 fois de suite successivement avec de l'eau, un mélange [H_2O 450 cm³, dioxane 500 cm³, SO_4H_2 50 cm³] et de l'éther.

On filtre sur verre fritté et on rince le zinc par de l'éther. Si le filtrat est trouble, on ajoute quelques centimètres cube de solution sulfurique.

La couche organique est alors extraite deux fois par la potasse N/4 afin de séparer les produits acides obtenus dans la réaction.

a) *Couche potassique.* — On acidifie par l'acide oxalique 2 N et on extrait par l'éther. Après traitements habituels, on obtient 1,600 g d'huile brune. Celle-ci est chauffée 2 h à 95° sous vide ordinaire. Par des extractions analogues à celles décrites ci-dessus on isole :

α) 240 mg d'une huile non cristallisable de nature lactonique et non acide.

β) 1,100 g de cristaux huileux extractibles par la potasse N/4. Deux cristallisations dans le tétrachlorure de carbone et une filtration en solution benzénique sur une très faible quantité d'alumine permettent d'isoler 180 mg d'acide ester (VIII) F = 180-185° (Rdt = 4,5 %). Après plusieurs recristallisations dans du benzène ou dans un mélange de benzène et de tétrachlorure de carbone, on obtient l'acide carbéthoxy-3 méthyl-3 diphényl-4,4 butyrique (VIII) F = 191°, inconnu, semble-t-il.

Analyse $C_{20}H_{22}O_4$: Calc. % : C 73,60 H 6,79
Tr. : [illegible] 6,62.

b) *Couche organique.* — La benzophénone et l'α-méthyl succinate d'éthyle (2) sont éliminés par entraînement à la vapeur d'eau. La partie non entraînée pèse 2,23 g; 1,120 g de ce produit sont chromatographiés sur 44 g de florisil (19 × 300 mm). Il s'élue d'abord dans CCl_4 125 mg d'un produit F = 170-180° (Rdt = 11 %) qui, après recristallisation dans l'oxyde d'isopropyle, fond à 185° et est identique au benzopinacol (XIV) (IR et F.). En fin de chromatographie, il s'élue dans les mélanges CCl_4-benzène puis benzène-éther un produit F = 71-79° (462 mg, Rdt = 23 %). Après recristallisation dans l'oxyde d'isopropyle, on isole un composé F = 77,5-78,5° qui est le méthyl-3 diphényl-4,4 paraconate d'éthyle (IX), non mentionné, semble-t-il, dans la littérature.

Analyse $C_{20}H_{20}O_4$: Calc. % : C 74,05 H 6,22
Tr. : 74,35 6,09.

Spectre infrarouge : 1 775, 1 720 cm⁻¹.

Expérience 2.

Action de l'α-bromo succinate d'éthyle sur la benzophénone en présence de zinc.

1,25/100 mol. de benzophénone sont dissous dans 10 cm³ de xylène sec. On ajoute 2,5/100 mol. d'α-bromo succinate d'éthyle.

On procède exactement comme pour l'expérience 1. On obtient :

a) *Couche potassique.* — 4,049 g d'huile orangée. Après chauffage à 95° on a :

α) 190 mg de cristaux roses F = 123-143° (Rdt = 4 %) de nature lactonique et non acide. Après recristallisation dans un mélange méthanol-oxyde d'isopropyle, on obtient un produit F = 152,5-153,5°. Ce composé et la lactone (XII *a*), obtenue dans la couche organique de cette même expérience, sont identiques (F et IR).

β) 3,000 g d'huile brunâtre extractible à la potasse.

1° *Cristallisation directe de* 500 mg.

500 mg sont dissous dans 5 cm³ de tétrachlorure de carbone et placés à 0° pendant quelques jours. On obtient ainsi, après filtration et lavage rapide par de l'oxyde d'isopropyle très froid, 152 mg de cristaux F = 120-132° (Rdt = 23 %).

Après 2 recristallisations dans l'oxyde d'isopropyle et une filtration sur noir animal en solution benzénique, on obtient l'acide carbéthoxy-3 diphényl-4,4 butyrique (XIII *a*) F = 134,5-135,5°, identique au composé obtenu dans la 3ᵉ expérience (F et IR), et, inconnu semble-t-il, dans la littérature.

2° *Traitement par la soude à la température ordinaire et cristallisation.*

1 g de substance est traité par 1,8 g de soude et 55 cm³ d'eau. Après 24 h de repos à la température ordinaire, on acidifie par l'acide oxalique N et on extrait à l'éther. On évapore le solvant et isole 914 mg d'huile. On filtre sur charbon actif et on cristallise dans CCl_4 F = 121-131° (Rdt = 21 %).

3° *Saponification à 95° et méthylation.*

1,100 g sont traités par 2 g de soude et 60 cm³ d'eau à 95° pendant 20 h. Après traitements habituels, on obtient 980 mg de produit non cristallisé. En méthylant le diacile, ainsi formé, par le diazométhane, on isole 989 mg d'huile non acide. Par cristallisation dans l'oxyde d'isopropyle, on obtient 579 mg, F = 99-108° (Rdt = 40 %) purifié par recristallisation F = 108,5-109,5°. Ce composé est identique au carbométhoxy-3 diphényl-4,4

butyrate de méthyle (XV *a*) préparé, par une réaction de STOBBE, dans l'expérience 18 (IR et F).

b) *Couche organique.* — La fraction résiduelle (644 mg) d'un entraînement à la vapeur d'eau est chromatographiée sur 20 g de florisil (15 × 220 mm). Il s'élue d'abord dans CCl_4, 214 mg, F = 172-178° (Rdt = 9 %) d'un produit qui, après recristallisation dans l'oxyde d'isopropyle, fond à 185° et est identique au benzopinacol (XIV) (IR et F).

En fin de chromatographie, il s'élue dans les mélanges benzène-éther 237 mg, F = 148-152° (Rdt = 6 %). Après recristallisation, on obtient un produit fondant à 152,5-153,5° identique au diphényl-4,4 paraconate d'éthyle (XII *a*) isolé dans l'expérience 3 (IR et F).

Expérience 3.

2,5/100 mol. de benzophénone (VII *a*), 2,5/100 mol. d'α-bromosuccinate d'éthyle (X) et 10 cm³ de xylène sont traités comme dans l'expérience précédente.

a) *Couche potassique.* — 4,678 g d'huile orangée. Après chauffage à 95° et traitements habituels on isole :

α) 525 mg de cristaux F = 132-149° (Rdt = 6,5 %) de nature lactonique.

Après recristallisation dans l'oxyde d'isopropyle, on obtient le diphényl-4,4 paraconate d'éthyle (XII *a*) F = 152,5-153,5°.

Analyse $C_{19}H_{18}O_4$: Calc. % : C 73,53 H 5,85
Tr. : 73,68 6,02.

IR : 1 780, 1 720 cm⁻¹.

β) 3,790 g d'huile brunâtre.

La cristallisation de 500 mg dans CCl_4 suivie d'un lavage rapide par l'oxyde d'isopropyle permet d'obtenir 148 mg, F = 120-130° (Rdt = 13 %).

Par recristallisation dans l'oxyde d'isopropyle et filtration sur noir animal, on obtient de l'acide carbéthoxy-3 diphényl-4,4 butyrique (XIII *a*) F = 134,5-135,5°. Un échantillon est sublimé à 120° sous vide poussé.

Analyse $C_{19}H_{20}O_4$: Calc. % : C 73,05 H 6,45
Tr. : 73,04 6,59.

Ce produit non mentionné, semble-t-il, dans la littérature est identique à l'acide (XIII *a*) obtenu dans l'expérience 18 (IR et F).

b) *Couche organique.* — Comme dans l'expérience précédente, on sépare par chromatographie, d'une part 384 mg, F = 182-184° (Rdt = 8,5 %) produit qui après recristallisation dans l'oxyde d'isopropyle fond à 185° et est identique au benzopinacol (XIV) (IR et F), d'autre part 348 mg, F = 138-146° (Rdt = 4,5 %), après recristallisation dans l'oxyde d'isopropyle, on isole le diphényl-4,4 paraconate d'éthyle (XII *a*) F = 152,5-153,5°.

Analyse $C_{19}H_{18}O_4$: Calc. % : C 73,53 H 5,85
Tr. : 73,39 5,87.

IR : 1 780, 1 720 cm⁻¹.

Expérience 4.

Action du zinc et de l'α-bromo succinate d'éthyle sur la dibenzylcétone.

1,25/100 mol. de dibenzylcétone sont dissous dans 10 cm³ de xylène sec. On ajoute 2,5/100 mol. d'α-bromo succinate d'éthyle.

Le mode opératoire est identique à celui de l'expérience 1.

a) *Couche potassique.* — 1,248 g d'huile brunâtre. On obtient après traitements habituels :

α) 55 mg non acide que nous n'avons pû cristalliser.

β) 885 mg d'huile brunâtre extractible par les bases.

Différents essais de cristallisation ont été négatifs bien que nous ayons tenté d'éliminer la présence gênante de composés d'autocondensation de l'ester bromé par une saponification, à température ordinaire pendant 24 h, par la soude diluée.

b) *Couche organique.* — Après entraînement à la vapeur d'eau, la fraction non volatile 3,750 g, F = 54-80° est traitée par le réactif T de GIRARD et SANDULESCO ; on obtient 3,293 g, F = 82-90° (Rdt = 77 %) de produit insoluble dans l'eau. Plusieurs recristallisations dans l'oxyde d'isopropyle permettent de purifier le dibenzyl-4,4 paraconate d'éthyle (XII *b*) F = 91, 95-92,5°. Un échantillon est sublimé à 120° sous vide poussé.

Analyse $C_{21}H_{22}O_4$: Calc. % : C 74,53 H 6,55
Tr. : 74,43 6,51.

IR : 1 780, 1 720 cm⁻¹.

Ce composé n'est pas mentionné, semble-t-il, dans la littérature.

Expérience 5.

Action du zinc et de l'α-bromo succinate d'éthyle sur la cyclohexanone.

1/100 mol. de cyclohexanone et 2,5/100 mol. d'α-bromo succinate d'éthyle sont dissous dans 10 cm³ de xylène.

Après traitements habituels, on isole :

a) *Couche potassique.* — 0,932 g. Par chauffage et extraction par les bases, on sépare :

α) couche organique 78 mg huileux.

β) couche potassique 625 mg.

Après filtration sur noir animal et plusieurs recristallisations dans l'eau, on obtient un produit cristallisé F = 173-176°.

Ce produit n'est pas l'acide (XIII *c*). En effet, le spectre infrarouge présente le V caractéristique des acides entre 2 600 et 3 200 cm⁻¹, mais aussi les deux bandes intenses caractéristiques des esters paraconiques (1 780, 1 720 cm⁻¹).

b) *Couche organique.* — 3,070 g. Après entraînement à la vapeur d'eau, on isole par rectification 1,160 g ; Eb_1 = 144-145° (Rdt = 51 %) de pentaméthylène paraconate d'éthyle (XII *c*) :

Analyse $C_{12}H_{18}O_4$: Calc. % : C 63,70 H 8,02
Tr. : 63,62 7,94.

IR : 1 780, 1 720 cm⁻¹

Ce composé n'est pas mentionné, semble-t-il, dans la littérature.

Expérience 6.

Action du zinc et de l'α-bromo succinate d'éthyle sur la di-n-butyl cétone.

2,5/100 mol. de di-*n*-butyl cétone et 2,5/100 mol. d'α-bromo succinate d'éthyle sont dissous dans 10 cm³ de xylène. Comme dans les expériences précédentes, on obtient :

a) *Couche potassique.* — 1,010 g ; après chauffage et extraction par les bases, on sépare :

α) couche organique : 53 mg de nature lactonique (IR : 1 780 cm⁻¹) ;

β) couche potassique : 680 mg.

Une saponification à 95° par la soude diluée permet d'obtenir 524 mg F = 118-125°. Après une recristallisation dans l'éthanol aqueux, on isole 372 mg, F = 134-139° (Rdt = 6 %). Par recristallisations successives dans l'éthanol aqueux ou le benzène, on purifie un produit F = 141,5-142° identique à l'acide di-*n*-butyl itaconique (XVI *d*), préparé dans l'expérience 21 (IR, UV et F), et inconnu semble-t-il.

Analyse $C_{13}H_{22}O_4$: Calc. % : C 64,44 H 9,15
Tr. : 64,30 8,99.

b) *Couche organique.* — Après entraînement à la vapeur d'eau, on obtient un résidu de 3,300 g d'huile (Rdt = 49 %) dont le spectre infrarouge est identique à celui du même produit purifié par rectification, le di-*n*-butyl-4,4 paraconate d'éthyle (XII *d*), non mentionné, semble-t-il, dans la littérature.

$Eb_{0.8mm}$ = 157-159° ; n_D^{24} = 1,4553.

IR : 1 775, 1 725 cm⁻¹.

Analyse $C_{15}H_{26}O_4$: Calc. % : C 66,63 H 9,69
Tr. : 66,52 9,61.

Expérience 7.

Nous avons répété l'expérience 2. Mais au lieu d'hydrolyser le mélange réactionnel, on dissout les complexes zinciques dans du benzène anhydre. La solution benzénique est séparée du zinc par filtration sur verre fritté, puis hydrolysée et traitée de façon

habituelle. Les couches potassiques, huileuses (3,074 g), après trois recristallisations dans le tétrachlorure de carbone, donnent 953 mg de produit F = 130-134° (Rdt = 23 %). Deux recristallisations supplémentaires dans l'oxyde d'isopropyle sont nécessaires pour obtenir un composé F = 134,5-135,5° identique à l'acide carbéthoxy-3 diphényl-4,4 butyrique (XIII *a*) isolé dans l'expérience 2.

Expérience 8.

Nous avons reproduit l'expérience 2 en utilisant du zinc simplement lavé à l'alcool puis séché à l'étuve sous vide partiel. Les résultats sont identiques.

Expérience 9.

1/100 mol. du monoester éthylique de l'acide diphényl itaconique (XI *a*), préparé par réaction de Stobbe (expérience 21), et 2,5/100 mol. d'α-bromo succinate d'éthyle sont dissous dans 10 cm³ de xylène.
Le mode opératoire est celui de l'expérience 1.
On obtient, en couche potassique, 2,98 g, de produit cristallisant peu à peu F = 106-121° (Rdt = 96 %).
Après recristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole puis dans l'oxyde d'isopropyle on retrouve le monoester de l'acide diphényl itaconique (XI *a*) de départ (IR et F).

Expérience 10.

0,2/100 mol. de diphényl-4,4 paraconate d'éthyle (XII *a*) et 0,5/100 mol. d'α-bromo succinate d'éthyle sont dissous dans 2 cm³ de xylène sec. Après traitements habituels, on sépare :

a) *Couche potassique.* — 685 mg d'huile brunâtre qui chauffée puis extraite par les bases, se répartit ainsi :

α) Couche organique 76 mg. Le spectre infrarouge montre qu'il s'agit de la lactone (XII *a*).

β) Couche potassique : 543 mg.

Une première cristallisation dans l'oxyde d'isopropyle donne 143 mg, F = 123-133° (Rdt = 23 %).
Après recristallisation dans le même solvant, on isole un produit F = 134,5-135,5° identique à l'acide carbéthoxy-3 diphényl-4,4 butyrique (XIII *a*) obtenu dans l'expérience 18 (IR et F) non mentionné, semble-t-il, dans la littérature.

b) *Couche organique.* — 100 mg d'huile, non entraînable à la vapeur d'eau, de nature lactonique (IR : 1 780 cm^{-1}).

Expérience 11.

0,2/100 mol. de dibenzyl-4,4 paraconate d'éthyle (XII *b*), 0,5/100 mol. d'α-bromo succinate d'éthyle sont traités selon le même mode opératoire que dans l'expérience précédente.
Les résultats sont différents :

a) *Couche potassique.* — 264 mg d'huile brunâtre.

Après chauffage et extraction, on obtient 4 mg en couche organique et dans la couche potassique 168 mg que nous n'avons pu cristalliser.

b) *Couche organique.* — 594 mg, F = 82,-92° non entraînable à la vapeur d'eau (Rdt = 88 %).

Après recristallisation dans l'oxyde d'isopropyle, on isole un produit F = 91,5-92,5° identique à l'ester paraconique (XII *b*) de départ.

Expérience 12.

Action du zinc et de l'α-bromo succinate d'éthyle sur la benzophénone en présence de chlorure cobalteux.

1,25/100 mol. de benzophénone et 2,5/100 mol. d'α-bromo-succinate d'éthyle sont dissous dans 10 cm³ de xylène sec. On verse 120 g de zinc contenant 0,25/100 mol. de chlorure cobalteux anhydre.
Le mode expérimental est ensuite identique à celui de l'expérience 2.
Les résultats sont un peu différents.

a) *Couches potassiques.* — 3,865 g d'huile orangée.

Après chauffage et extraction par les bases, on obtient :

α) 102 mg d'huile que nous n'avons pu cristalliser.

β) 3,628 g d'huile brunâtre extractible à la potasse.
— cristallisation directe de 660 mg dans 6 cm³ de CCl_4. On maintient à 0° pendant quelques jours. Après filtration et lavage rapide par de l'oxyde d'isopropyle très froid, on obtient 150 mg de cristaux F = 119-130° (Rdt = 20 %). Après recristallisation dans l'oxyde d'isopropyle et filtration sur noir animal d'une solution benzénique, on isole l'acide carbéthoxy-3 diphényl-4,4 butyrique (XIII *a*) F = 134,5-135,5°.
— saponification et méthylation :

1,050 g ont été saponifiés puis méthylés par le diazométhane (voir expérience 2).
On obtient 848 mg d'une huile non acide qui par cristallisation dans l'oxyde d'isopropyle donne 194 mg, F = 99-107°; (Rdt = 35 %).
Après recristallisation dans l'oxyde d'isopropyle et filtration d'une solution benzénique sur florisil, on isole le carbométhoxy-3 diphényl-4,4 butyrate de méthyle (XV *a*). F = 108-5,109,5° identique à l'ester méthylique (XV *a*) obtenu dans l'expérience 2 (F mélangé).

b) *Couches organiques.* — 700 mg non entraînables à la vapeur d'eau.

400 mg sont chromatographiés sur 20 g de florisil (11 × 220 mm). Il s'élue d'abord dans CCl_4 147 mg, F = 172-182 (Rdt = 11 %), qui après recristallisation dans l'oxyde d'isopropyle fondent à 185° et sont identiques au benzopinacol (XIV) (F mélangé).
En fin de chromatographie, il s'élue dans le mélange benzène-éther 44 mg, F = 147-152°. Après recristallisation dans l'oxyde d'isoproryle, on isole un composé F = 152,5-153,5° qui est identique au diphényl-4,4 paraconate d'éthyle (XII *a*) (F mélangé).

Expérience 13.

Consiste à reproduire exactement l'expérience 2, mais en ne mettant pas de cuivre-acétyl acétate d'éthyle. Après traitements habituels, on sépare une couche potassique contenant 3,560 g d'huile brunâtre.
Si on chauffe et on extrait cette huile par les bases on obtient 3,035 g de cristaux huileux, d'où, par cristallisation dans CCl_4, on isole 642 mg, F = 119-132° (Rdt = 25 %). Par recristallisation dans l'oxyde d'isopropyle, on obtient un composé F = 134,5-135,5° identique à l'acide carbéthoxy-3 diphényl-4,4 butyrique (XIII *a*) (F mélangé).

Expérience 14.

Préparation du maléate d'éthyle

2 mol. d'anhydride maléique, 28 mol. d'alcool absolu et 72 g d'acide sulfurique 66 °B sont chauffés à reflux pendant 22 h. On jette dans l'eau; après extraction par un mélange d'éther de pétrole et d'éther, on obtient par rectification 284 g. Eb_{10} = 102-103° (Rdt = 82 %).
Il s'agit du maléate d'éthyle (XXVII). $n_D^{16} = 1{,}4419$.

Expérience 15.

Addition à 0° de l'acide bromhydrique au maléate d'éthyle.

Le ballon où se fait l'opération, refroidi extérieurement par de la glace, est surmonté d'une colonne à reflux muni à son extrémité d'un tube à chlorure de calcium. 1/8 mol. de maléate d'éthyle dissous dans 40 cm³ d'hexane sont versés dans le ballon.
On fait barbotter 1,5 mol. d'acide bromhydrique gazeux pendant 3 h. Le produit obtenu est ensuite jeté sur de la glace et extrait à l'éther.
Après lavage à l'eau et élimination des solvants, on obtient par rectification : 26 g (Rdt = 82 %) d'α-bromo succinate d'éthyle X(Eb_{10mm} = 117,5-119°; $n_D^{21} = 1{,}4535$; $D_4^{18} = 1{,}354$).

Expérience 16.

Préparation de l'α-bromo succinate d'éthyle.

On reprend l'expérience précédente, mais en opérant ici à température ordinaire et en remplaçant l'hexane par du benzène déthiofèné. On fait barbotter 1,5 mol. d'acide bromhydrique gazeux dans une solution benzénique déthiofénée de 1/8 mol. de maléate d'éthyle. La rectification après lavages et extraction donne 27,4 g (Rdt = 87 %) d'α-bromo succinate d'éthyle X.
Eb_{15mm} = 121-123°; $n_D^{14} = 1{,}4563$; $D_4^{18} = 1{,}356$.

Analyse $C_8H_{13}BrO_4$: Calc. % : C 31,57 Tr. : 31,88.

Expérience 17.

Addition de l'acide bromhydrique au fumarate d'éthyle.

Comme pour l'expérience 16, on fait barbotter 1,5 mol. d'acide bromhydrique gazeux dans une solution benzénique déthiofénée de 1/8 mol. de fumarate d'éthyle.

La rectification après lavages et extraction donne une fraction de 26,8 g (Rdt = 85 %); $Eb_{0,4mm}$ = 80-82°; n_D^{18} = 1,4551; D_4^{18}= 1,360 identique à l'α-bromo succinate d'éthyle obtenu dans l'expérience 16 (IR).

Analyse $C_8H_{13}BrO_4$: Calc. % : Br 31,57 Tr. : 31,91.

Expérience 18.

Réaction de Stobbe entre la benzophénone et le succinate d'éthyle. Préparation du monoester de l'acide diphényl itaconique (XI *a*). *Hydrogénation en acide carbéthoxy-3 diphényl-4,4 butyrique* (XIII *a*).

Préparation du t-amylate de sodium.

On place un excès de sodium en lamelles très fines dans une solution benzénique de 0,11 mol. d'alcool *t*-amylique. Après avoir fait bouillir à reflux pendant 22 h, on dose le *t*-amylate de sodium obtenu par de l'acide chlorhydrique N/10 en présence de phtaléine du phénol.

Réaction de Stobbe.

5/100 mol. de benzophénone et 7,5/100 mol. de succinate d'éthyle sont mélangés à 45 cm³ de solution benzénique de *t*-amylate de sodium dosée ci-dessus (0,055 atomes de sodium). On fait bouillir à reflux 30 mn. Le mélange réactionnel est ensuite repris par l'eau acidifiée. On extrait à l'éther et la couche organique ainsi obtenue est traitée trois fois par de la potasse N/4.

Cette solution basique est acidifiée par l'acide oxalique N puis extraite deux fois à l'éther.

Après lavage, séchage et évaporation des solvants sous vide poussé, on recueille 12,10 g, F = 117-121° (Rdt = 78 %). Par recristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, on purifie le monoester éthylique de l'acide diphényl itaconique (XI *a*), F = 125-126°.

Hydrogénation.

3/1 000 mol. de (XI *a*) dissous dans 10 cm³ d'acétate d'éthyle sont hydrogénés en présence de charbon palladié à 30 % (300 mg). Après filtration du catalyseur et évaporation du solvant, on obtient 890 mg, F = 132-133° (Rdt = 95 %). On purifie par recristallisation dans l'oxyde d'isopropyle un composé F = 134,5-135,5° qui est identique à l'acide carbéthoxy-3 diphényl-4,4 butyrique (XIII *a*) (IR et F), non mentionné, semble-t-il, dans la littérature, mais qui a été isolé dans l'experience 3.

Analyse $C_{19}H_{20}O_4$: Calc. % :	C 73,05	H 6,45
Tr. :	73,14	6,62.

Saponification et méthylation.

500 mg de l'acide ester (XIII *a*) sont saponifiés par la soude aqueuse à 95° pendant 20 h.

Après acidification et extraction à l'éther, on obtient 452 mg de cristaux blancs qui séchés au pistolet de Fischer fondent entre 170 et 175°. Ce diacide est difficile à purifier car il a tendance à s'hydrater très facilement. Nous avons préféré le méthyler par le diazométhane.

Après traitements habituels, on isole 470 mg, F = 103-108° (Rdt = 95 %). Plusieurs recristallisations dans l'oxyde d'isopropyle donnent un composé F = 108,5-109,5° qui est le carbométhoxy-3 diphényl-4,4 butyrate de méthyle (XV *a*), non mentionné, semble-t-il, dans la littérature. Ce produit est identique au composé (XV *a*) obtenu dans la réaction de Reformatsky anormale, expérience 2 (IR et F.).

Analyse $C_{19}H_{20}O_4$: Calc. % :	C 73,05	H 6,45.
Tr. :	73,22	6,34.

Expérience 19.

Préparation de l'acide carbéthoxy-3 dibenzyl-4,4 butyrique (XIII *b*).

Nous avons hydrogéné par la méthode décrite dans l'expérience précédente, le monoester éthylique de l'acide benzyl benzylidène pyrotartrique (XI *b*) préparé par réaction de Stobbe. La purification de l'acide ester saturé (XIII *b*) par recristallisation est difficile. Néanmoins en prenant alternativement l'oxyde d'isopropyle et l'éthanol aqueux comme solvant de recristallisation, nous avons isolé l'acide carbéthoxy-3 dibenzyl-4,4 butyrique (XIII *b*), F = 109,5-110,5° (Rdt = 81 %), dont nous n'avons pas constaté la présence dans la littérature.

Analyse $C_{21}H_{24}O_4$: Calc. % :	C 74,09	H 7,11
Tr. :	74,04	7,13.

Expérience 20.

Préparation de l'acide carbéthoxy-3 pentaméthylène-4 butyrique (XIII *c*).

Par une réaction de Stobbe analogue à celle décrite dans l'expérience 18, nous avons obtenu, à partir de la cyclohexanone et du succinate d'éthyle, une huile qui est un mélange des deux acides esters éthyléniques (XI *c*), cités par W. S. Johnson et ses collaborateurs (15). Une hydrogénation de ces deux acides esters (XI *c*) doit donner le même acide ester saturé (XIII *c*). En fait nous avons obtenu une huile qu'il nous a été impossible de faire cristalliser mais qui par saponification donne un produit solide. Par recristallisation dans le benzène, on isole un composé F = 144-145° qui est l'acide cyclohexyl succinique (XXXI) (IR et F).

Expérience 21.

Réaction de Stobbe entre la di-n-butylcétone et le succinate d'éthyle. Préparation de l'acide di-n-butylitaconique.

Nous avons traité 5/100 mol. de di-*n*-butylcétone et 7,5/100 mol. de succinate d'éthyle par du *t*-amylate de sodium. Un mode opératoire identique à celui de l'expérience 18 nous a permis d'isoler 10,860 g d'huile non cristallisable représentant l'acide ester éthylénique (XI *d*).

Saponification.

La saponification de 585 mg par de la soude aqueuse à 95° pendant 3 jours nous a donné, après acidification et extraction, 550 mg de cristaux huileux. Nous avons pû cristalliser dans l'eau, avec un mauvais rendement, le diacide (XVI *d*). Plusieurs recristallisations dans du benzène nous ont permis d'obtenir un composé F = 141,5-142°, non signalé, semble-t-il dans la littérature, et qui est l'acide di-*n*-butyl itaconique (XVI *d*) (IR et F).

Analyse $C_{13}H_{22}O_4$: Calc. % :	C 64,44	H 9,15
Tr. :	64,38	8,96.

Spectre UV ε = 11 000 (max. = 222-223 mμ).

Hydrogénation. — 5,400 g de (XV *d*), hydrogénés en présence de charbon palladié (30 %), donnent 5,200 g, F = 45-46° (Rdt = 95 %). Plusieurs recristallisations dans l'heptane à très basse température permettent d'obtenir l'acide carbéthoxy-3 di-*n*-butyl-4,4 butyrique (XIII *d*), F = 48-49°.

Expérience 22.

On fait réagir 70 g de zinc sur 1,25/100 mol. d'α-bromo succinate d'éthyle, dissous dans 5 cm³ de xylène. Après chauffage à 110° pendant 16 h et traitements habituels, on obtient :

a) *Couche potassique :* 530 mg d'huile.

Après action de la soude alcoolique pendant 24 h à la température ordinaire, acidification et extraction à l'éther, on constate qu'il ne reste rien dans la couche organique après évaporation du solvant.

b) *Couche organique :* 1,030 g entraînable à la vapeur d'eau.

Expérience 23.

On fait réagir 70 g de zinc sur 1,25/100 mol. de bromacétate d'éthyle dissous dans 5 cm³ de xylène. Après chauffage à 110° pendant 16 h et traitements habituels, on obtient une *couche potassique* contenant 180 mg d'huile, d'où, après traitement par la soude alcoolique pendant 24 h à la température ordinaire, acidification et extraction à l'éther, on isole 56 mg d'huile brunâtre. La *couche organique*, saponifiée à 75°, donne des produits solubles dans l'eau.

Bibliographie.

(1) Recherches sur les organométalliques I : B. Gastambide, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, p. 702.

(2) Recherches sur les organométalliques II : B. Gastambide et Mme Gastambide-Odier, *Bull. Soc. chim.*, 1956, pp. 1203-1209.

(3) B. Gastambide et Mme Gastambide-Odier, *XVIe Congrès International de Chimie pure et appliquée*, Paris, 1957.

(4) L. Fieser et W. S. Johnson, *J. amer. chem. Soc.*, 1940, **62**, p. 575-577.

(5) W. Roser, *Ann. Chem.*, 1881, **208**, 53.

(6) R. Fittig et H. Leoni, *Ann. Chem.*, 1889, **256**, 67-68.

(7) W. S. Johnson et G. H. Daub, *Org. React.* t. 6 « The Stobbe condensation ».

(8) M. S. Karash et F. L. Lambert, *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2315-2316.

(9) M. Gomberg et W. E. Bachman, *J. amer. chem. Soc.*, 1927, **49**, 236-257.

(10) M. D. Rausch, W. E. McEwen et J. Kleinberg, *Chem. Rev.*, 1957, **57**, 417-437.

(11) D. H. Kerridge, *Chem. and Ind.*, Octobre 1960, p. 1266.

(12) B. Gastambide et Mme Gastambide-Odier, *Bull. Soc. chim.*, 1954, pp. 1177-1187.

(13) W. S. Johnson, J. W. Petersen et W. P. Schneider, *J. amer. chem. Soc.*, 1947, **69**, 74-79.

(14) Sobbe, Russwurm et Schulz, *Annalen*, **308**, 175-177.

(15) W. S. Johnson, C. E. Davis, R. H. Hunt et G. Stork, *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 3021-3023.

(16) B. Gastambide et J. Blanc (Communic.), *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 1016.

(17) B. Gastambide et J. Blanc, *Assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie*, 1961; *Chimia*, 1961, **15**, 574.

CHAPITRE II (1,2,3)

RÉACTIONS DE REFORMATSKY ANORMALES ENTRE ESTERS ET ESTERS α-BROMÉS. ACTION DU BROMURE DE ZINC

A. — Introduction.

Il est bien connu que les esters α-bromés réagissent sur les esters en présence de zinc et que cette réaction classique de Reformatsky conduit à un céto-ester avec formation d'une molécule d'alcoolate (schéma 1).

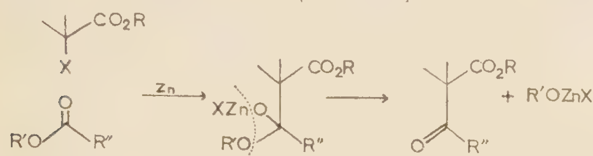


Schéma 1.

Dans le chapitre précédent (3), nous avons mis en évidence une réaction de Reformatsky anormale, à savoir une scission-hydrogénolyse de certains esters paraconiques (schéma 2).

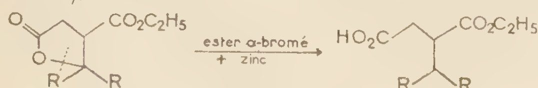


Schéma 2.

Cette réaction anormale nécessite des conditions expérimentales différentes de celles utilisées pour la réaction de Reformatsky classique. En ce qui concerne le mécanisme, on peut expliquer l'existence de cette scission-hydrogénolyse soit par une attaque de la liaison carbone-oxygène par le radical.ZnBr, soit par inclusion entre ces deux atomes d'un atome de zinc, soit enfin par addition sur cette liaison carbone-oxygène d'une molécule de bromure de zinc avec action subséquente du zinc.

Au vu de ces résultats, nous nous sommes demandés si, dans certains cas et en utilisant des conditions expérimentales adéquates, l'action du zinc sur un mélange d'ester et d'ester.α-bromé ne pourrait pas conduire, en remplacement du β-céto-ester attendu d'après le schéma 1, à des produits résultant d'une scission-hydrogénolyse de la liaison carbone-oxygène. Par analogie avec les observations faites en série paraconique (3) on pouvait prédire la possibilité d'existence de la réaction représentée par le schéma 3.

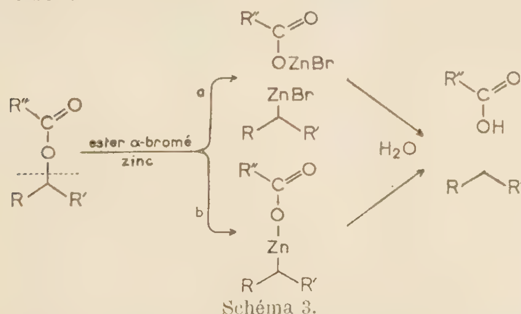
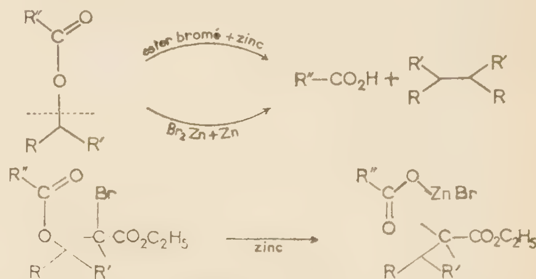


Schéma 3.

L'acide et l'hydrocarbure ainsi obtenus proviendraient soit d'une attaque de la liaison carbone-oxygène par le radical libre.ZnBr (voie *a*), soit d'une insertion entre ces deux atomes d'un atome de zinc (voie *b*) soit encore d'une attaque de cette liaison carbone-oxygène par une molécule de bromure de zinc avec action subséquente de zinc (voie *a*).

L'étude d'une telle réaction a constitué le point de départ du présent travail.

Or, à notre grand étonnement, nous n'avons pu détecter ce type de scission-hydrogénolyse que dans un seul cas (expérience 1). Nous avons, par contre, mis en évidence, à plusieurs reprises, deux réactions intéressantes : la première, apparemment nouvelle, et représentée par le schéma 4, semble actuellement pouvoir être généralisée et transformée en méthode de synthèse utilisable. La seconde, d'allure plus classique, correspond au schéma 5.



Schémas 4 et 5.

Dans la littérature on trouve un certain nombre de travaux mentionnant des scissions de fonctions ester, soit par les magnésiens, soit par l'iodure de magnésium en présence de magnésium. *Le zinc, à notre connaissance, n'a jamais été utilisé pour de telles réactions.*

Les seules expériences, décrites dans la littérature, qui pourraient concorder avec le *schéma 3*, ont été relatées par Fuson et Brasure en 1955 (4). En effet, ces auteurs ont mis en évidence l'attaque d'une fonction ester par le chlorure de *t*-butyl magnésium et ont isolé le carbure correspondant (schéma 6).

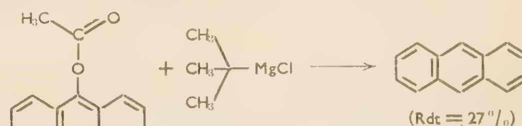


Schéma 6.

Parmi les travaux, d'ailleurs assez peu nombreux, pouvant être rattachés au *schéma 4*, nous citerons tout d'abord ceux de Fieser et Heymann (5). En traitant l'acétate de triphényl méthyle par le bromure de méthyl magnésium, ces chercheurs ont mis en évidence la formation de triphényl-1, 1, 1 éthane (schéma 7.)



Schéma 7.

En 1948, HAUSER, SAPERSTEIN et SCHIVER (6) ont décrit la scission, par l'iodure de méthyl magnésium, d'une liaison carbone-oxygène, en l'occurence la liaison carbone-oxygène du benzoate de triphényl méthyle (schéma 8.)



Schéma 8.

Enfin, à partir de résultats analogues, ARNOLD et LIGETT (7), pour expliquer l'action des magnésiens sur certains esters (schéma 9), préconisèrent un mécanisme cyclique, esquissé sur le schéma 4.

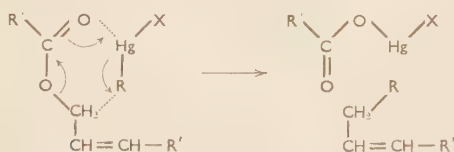


Schéma 9.

En ce qui concerne le *schéma 5*, déjà, au début de ce siècle, STADNIKOFF (8) a observé une scission de la liaison carbone-oxygène de l'acétate de benzhydryle par l'iodure de *n*-propyl magnésium. Après hydrolyse, il obtint ainsi de l'acide acétique et du tétraphényléthane. Vers la même époque, ZALKIND (9) réussit à scinder certains esters par l'iodure de magnésium en présence ou non de magnésium (schéma 10).

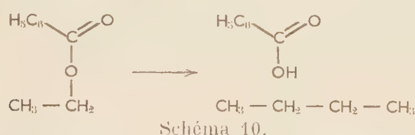


Schéma 10.

En conclusion, l'ensemble des travaux cités ci-dessus montre que les réactions représentées par les schémas 3, 4 et 5 se rencontrent parfois lorsqu'on utilise les organomagnésiens. Il était donc logique d'admettre la possibilité de tels schémas dans le cas des organozinciques.

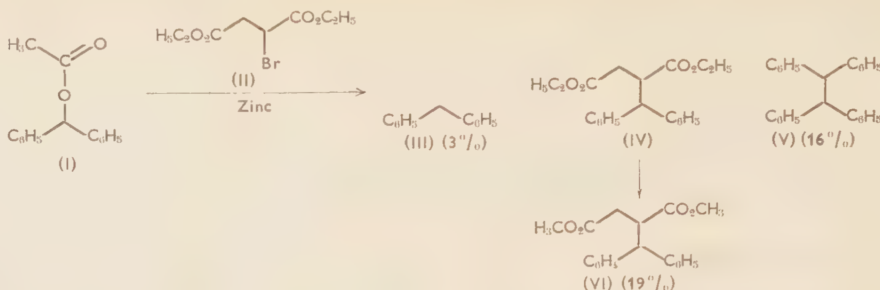
B. — Partie théorique.

I. — *Scission de certains esters par le zinc en présence d'esters α-bromés (schémas 3, 4, 5).*

1) *Réactions observées.*

a) *Action du zinc et de différents esters α-bromés sur l'acétate de benzhydryle.*

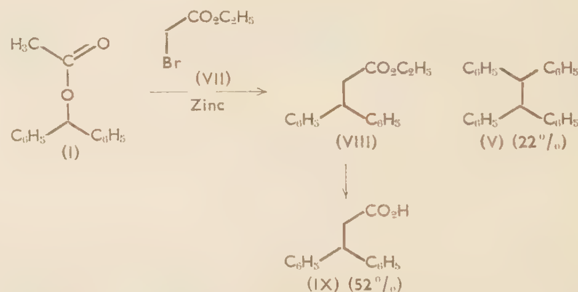
L'*α-bromo succinate d'éthyle* (II) et le zinc réagissent avec l'acétate de benzhydryle I pour donner du diphényl méthane III, selon le schéma 3, du carbéthoxy-3 diphényl-4, 4 butyrate d'éthyle (IV), selon le schéma 4 et du tétraphényléthane (V), selon le schéma 5 (expérience 1). En fait,



Expérience 1.

le composé (IV) a été isolé sous forme de diester méthylique (VI) après saponification et estérification par le diazométhane. Pour obtenir un ester tel que (IV) ou (VI), avec un rendement convenable, il est avantageux d'employer 2,5 mol. d'ester bromé pour 1 mol d'acétate de benzydryle.

Nous avons essayé de généraliser cette réaction en faisant varier l'ester α-bromé utilisé; ainsi en combinant du *bromacétate d'éthyle* (VII), du zinc et de l'acétate de benzhydryle (I) (expérience 2), on obtient avec un bon rendement du diphényl-3,3 propionate d'éthyle (VIII), selon le schéma 4 et du tétraphényléthane (V), selon le schéma 5.



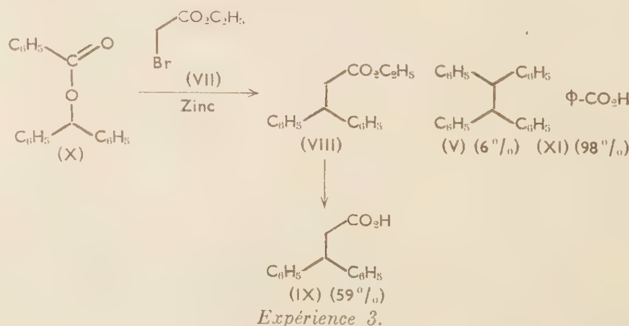
Expérience 2.

En fait le composé (VIII) a été isolé, après saponification, sous forme d'acide (IX). Dans cette expérience l'absence de diphénylméthane (III) est à souligner. Le bromacétate d'éthyle réagit donc uniquement selon des mécanismes qui correspondent aux schémas 4 et 5.

Nous n'avons pas cherché à identifier l'acide acétique normalement attendu. Il semblait intéressant d'étudier le comportement d'un benzoate, l'acide benzoïque étant facile à isoler.

b) *Action du zinc et du bromacétate d'éthyle sur le benzoate de benzhydryle* X *(expérience 3).*

Les résultats sont analogues à ceux obtenus dans l'expérience 2 : on isole du diphényl-3,3 propionate d'éthyle (VIII) selon le schéma 4 et du tétraphényléthane V, selon le schéma 5. En réalité le composé (VIII) a été obtenu sous forme d'acide (IX), après saponification.



Expérience 3.

Le rendement en acide benzoïque (XI) est de 98 % : ceci montre que la scission globale selon les schémas 4 et 5, dans le cas où R et R′ sont des radicaux phényl, se fait avec un rendement quantitatif.

c) Action du zinc et du bromacétate d'éthyle sur l'ester benzoïque (XII) *du dicyclohexyl carbinol.*

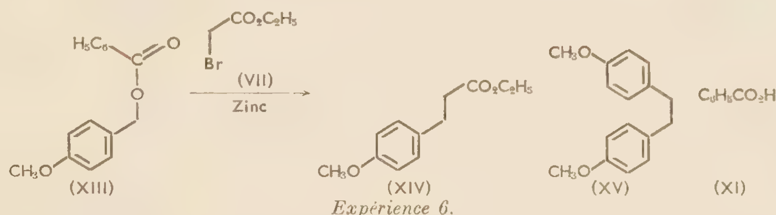
Contrairement à notre attente, nous n'avons pas obtenu de dicyclohexyl-3,3 propionate d'éthyle qui aurait pu se former selon le schéma 4 (R = R′ = cyclohexyle). En opérant à 110° pendant 16 h avec 2,5 mol d'ester α-bromé, 1 mol d'ester et du zinc, on retrouve l'ester benzoïque (XII) du dicyclohexylcarbinol inattaqué (expérience 4).

Cependant, à 125° et pendant 40 h, une faible quantité d'ester α-bromé, en présence de zinc, réagit sur l'ester benzoïque (XII) du dicyclohexylcarbinol en donnant 15,5 % d'acide benzoïque (XI) et 75 % d'ester (XII) inattaqué (expérience 5).

Nous verrons plus loin que le composé (XII) se comporte d'une manière particulière et que le mécanisme de cette réaction appartient probablement au groupe des réactions d'élimination.

d) *Action du zinc et du bromacétate d'éthyle* (VII) *sur le benzoate de p-méthoxy benzyle* (XIII).

La scission de la liaison carbone-oxygène du benzoate (XIII) a bien lieu car nous obtenons, en concordance avec les schémas 3, 4 et 5 un très bon rendement en acide benzoïque (expérience 6.). Nous n'avons pas constaté cependant la présence d'anisyl-3 propionate d'éthyle (XIV) (schéma 4, R = *p*-anysyl, R′ = H) et n'avons pas réussi à isoler, à l'état cristallisé, le composé (XV) (schéma 5, R = *p*-anisyl, R′ = H).



Expérience 6.

2) *Etudes de mécanismes.*

Nous avons émis diverses hypothèses qui ont été confirmées ou infirmées par les expériences décrites dans ce paragraphe.

a) *Réactions de duplication et de Wurtz.*

La présence du carbure R — CH_2 — R, envisagée dans le schéma 3, a été constaté seulement dans l'expérience 1. Le non isolement de ce composé dans les autres expériences pouvait être dû au fait suivant : le diphénylméthane présente un hydrogène mobile facilement remplaçable par le groupement ZnBr ; le bromure de benzhydryl zinc (XVI) ainsi obtenu serait susceptible de se condenser sur l'ester α-bromé utilisé, ce qui expliquerait, en outre, la formation des esters (IV)et (VIII) (schéma 11).

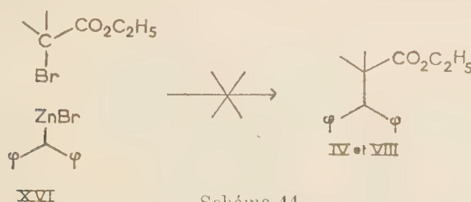


Schéma 11.

Cependant cette hypothèse n'est pas valable car en faisant réagir le bromacétate d'éthyle et le zinc sur le diphénylméthane III selon notre mode opératoire habituel, on n'obtient pas de diphényl-3,3 propionate d'éthyle (VIII) (expérience 7).

Pour être certain que le schéma 11 soit bien à éliminer, nous avons essayé de réaliser une réaction de Wurtz entre le bromure de benzhydryle (XVII), le bromacétate d'éthyle (VII) et le zinc, en utilisant nos conditions expérimentales habituelles (expérience 8).

L'absence de diphényl-3,3 propionate d'éthyle (VIII) parmi les produits de réaction démontre l'inexistence du schéma 11.

Le bromure de benzhydryle (XVII), certainement très réactif, donne préférentiellement une réaction de duplication, peut-être au détriement de la formation de l'ester (VIII). On isole, en effet, du tétraphényl éthane (V) avec un rendement de 57 %. On pouvait penser que le chlorure de benzhydryle, supposé moins réactif, réagirait su le bromacétate pour donner l'ester (VIII). Mais ici encore, seul le tétraphényléthane (V) est isolé avec un rendement de 62 % (expérience 9).

b) *Formation d'un acyloxyorganozincique* (*).

On pourrait imaginer un mécanisme basé sur l'insertion d'un atome de zinc entre les atomes de carbone et d'oxygène de l'ester. L'acyloxyorganozincique (XVIII), ainsi formé, se combinerait à l'ester bromé selon le schéma 12.

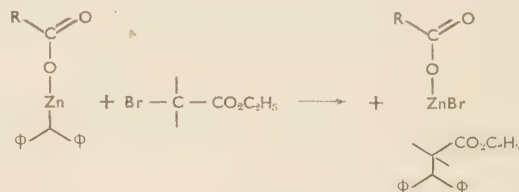


Schéma 12.

Nous n'avons pu encore confirmer ou infirmer cette hypothèse.

c) *Mécanisme cyclique.*

Un mécanisme analogue à celui envisagé par Arnold et Ligett (7) pourrait expliquer les résultats de nos expériences. Il y aurait tout d'abord, d'une manière classique, attaque par le zinc de l'ester α-bromé. L'organozincique (XIX) formerait ensuite, avec le benzoate, un cycle transitoire (schéma 13).

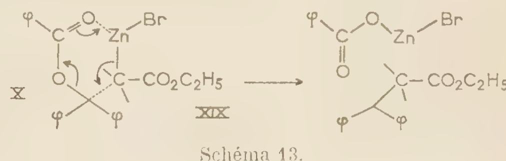


Schéma 13.

Un tel mécanisme est encore à démontrer.

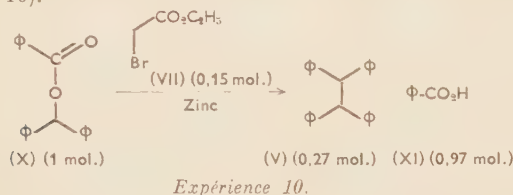
d) *Emploi d'une faible quantité d'ester bromé.*

Nous nous sommes demandés ce qui se passerait si l'on utilisait une quantité assez faible d'ester α-bromé (0,15 mol.) par rapport au zinc et au benzoate de benzhydryle. On peut, en effet, supposer que la diminution de la

(*) Nous remercions M. le Professeur Ch. Prévost des conseils nombreux et utiles qu'il a bien voulu nous prodiguer au sujet des mécanismes de ces réactions.

quantité d'ester bromé permet de rendre négligeable le schéma 4, donc de mettre en évidence les réactions correspondant au schéma 5, puisque le schéma 3 se rencontre rarement.

Or, on constate que la scission de la liaison carbone-oxygène du benzoate de benzhydryle (X) est totale (expérience 10).



Expérience 10.

Le rendement en acide benzoïque est quantitatif malgré une proportion de brome insuffisante. On est donc obligé d'envisager, soit une insertion d'un atome de zinc entre les atomes de carbone et d'oxygène de l'ester (X) avec des réactions subséquentes, soit une réaction entre le benzoate (X) et le bromure de zinc formé par duplication. Ce dernier serait perpétuellement régénéré lors de la transformation du bromure de benzhydryle en tétraphényléthane et lors de la formation de benzoate de zinc selon l'équation :



Afin d'étudier cette scission possible des esters par le zinc ou le bromure de zinc, nous avons entrepris une nouvelle série d'expériences.

II. — *Scission de la fonction ester du benzoate de benzhydryle par le bromure de zinc en présence ou non de zinc.*

1) *Réactions observées :*

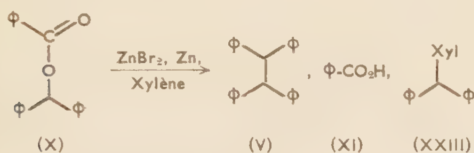


Schéma 14.

Nous ferons, tout d'abord, quelques remarques d'ordre expérimental. Le bromure de zinc étant insoluble dans le xylène, ces réactions ont lieu en phase hétérogène. D'autre part, lorsqu'on opère en présence de zinc, le bromure de zinc est précipité sur le métal en ajoutant du brome au zinc selon un mode opératoire décrit plus loin. Dans les expériences effectuées en l'absence de métal, on utilise du bromure de zinc commercial.

On peut résumer sur le schéma 14 les réactions observées.

a) *Deux molécules de bromure de zinc en l'absence de zinc*, sont mises au contact d'une molécule de benzoate de benzhydryle (X) dissous dans du xylène (expérience 11). On obtient 97 % d'acide benzoïque, 42 % d'un composé aromatique (XXIII), mais on n'isole pas de tétraphényléthane.

Ce composé aromatique provient vraisemblablement d'une réaction de Friedel et Crafts entre le bromure de benzhydryle intermédiaire, et le xylène. En effet, il est facile de vérifier que le bromure de benzhydryle réagit sur le xylène en présence de bromure de zinc en donnant le composé (XXIII) (expérience 12).

Si, dans l'expérience 11, on remplace le xylène par de l'octane, on obtient également de l'acide benzoïque avec un rendement de 98 %. Du bromure de zinc déposé sur du carbone est moins efficace que du bromure de zinc pur. Enfin, si l'on utilise comme solvant la diméthylformamide, on n'observe pas de scission de la liaison carbone-oxygène du benzoate (X) (expérience 13) bien qu'on soit en milieu homogène. Il se forme, vraisemblablement, un complexe entre le bromure de zinc et la diméthyformamide, complexe n'ayant aucune action sur l'ester (X).

b) *Des traces de bromure de zinc en présence de zinc*, peuvent scinder quantitativement la liaison carbone-oxygène du benzoate de benzhydryle (X).

0,15 mol de bromure de zinc sont mis en présence d'une mole de benzoate (X) et d'un très grand excès de zinc. On obtient de l'acide benzoïque avec un rendement de 97 % et 42 % de tétraphényléthane (expérience 14).

En utilisant une trace de bromure de zinc (0,015 mol), on constate, avec étonnement, que les rendements sont particulièrement satisfaisants (expérience 15), 97 % en acide benzoïque (XI) et 60 % en tétraphényl éthane (V). On n'isole pas de composé (XXIII), puisque la réaction de Friedel et Crafts, mentionnée plus haut, n'a pas lieu ici, étant donné la faible quantité de bromure de zinc utilisée.

c) *Le zinc seul* n'attaque pas le benzoate de benzhydryle en solution xylénique (expérience 16).

2) *Schémas de mécanismes.*

a) *Insertion d'un atome de zinc entre les atomes de carbone et d'oxygène de l'ester sous influence catalytique du bromure de zinc.*

L'acyloxyorganozincique (XVIII) ainsi formé réagirait sur le benzoate de benzhydryle inattaqué en donnant du benzoate de zinc (XXI) et du tétraphényléthane (V) (Schéma 15).

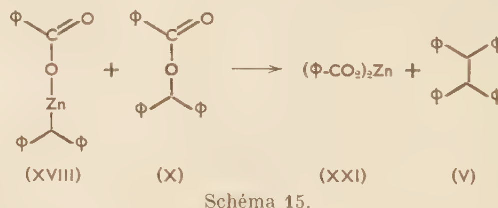


Schéma 15.

b) *Attaque de la fonction ester par le bromure de zinc et réactions subséquentes.*

Nous supposons que cette attaque par le bromure de zinc se fait selon un mécanisme cyclique. On obtiendrait ainsi du benzoate de ZnBr (XX) et du bromure de benzhydryle (XVII), celui-ci pouvant ensuite donner lieu à des réaction de Wurtz ou de Friedel et Crafts (schéma 16).

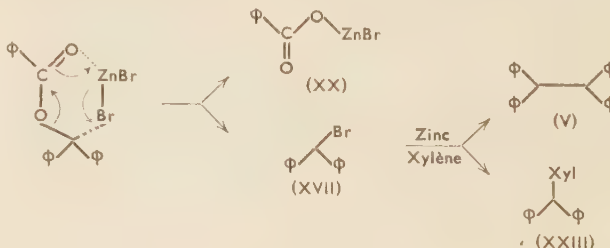


Schéma 16.

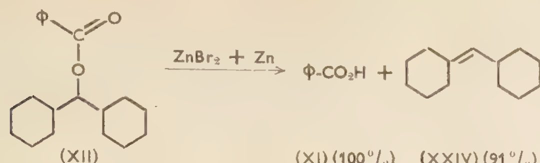
III. — *Scissions diverses.*

1) *Ester benzoïque* XII *du dicyclohexyl carbinol.*

Nous avons mentionné l'action particulière des esters bromés et du zinc sur l'ester (XII) (expérience 5).

On observe des réactions analogues lorsqu'on fait réagir simultanément le bromure de zinc et le zinc sur cet ester (XII). Avec des conditions expérimentales adéquates, on obtient quantitativement de l'acide benzoïque. Cepen-

dant la fraction non acide n'est autre que le carbure non saturé correspondant (expérience 18).



Expérience 18.

Il s'agirait vraisemblablement d'une réaction d'élimination sous l'influence du bromure de zinc, acide de Lewis bien connu pour son activité catalytique.

Le tableau I résume l'ensemble des expériences effectuées avec l'ester benzoïque du dicyclohexyl carbinol. Nous pouvons faire les quelques remarques suivantes :

a) Des traces de bromure de zinc déposées sur du zinc n'attaquent pas l'ester (XII) contrairement à ce qui se passe pour le benzoate de benzhydryle (X);

b) La scission en acide benzoïque et carbure éthylénique nécessite une quantité importante de bromure de zinc, un excès de zinc, et un chauffage prolongé à haute température;

c) La scission de l'ester (XII) en acide benzoïque sous l'influence du bromure de zinc semble nécessiter, en l'absence de zinc, des conditions expérimentales plus dures que si l'on est en présence d'un excès de métal.

On prépare le dicyclohexylcarbinol en ajoutant peu à peu du formiate d'éthyle au magnésien du bromure de cyclohexyle (11).

2) *Préparation des halogénures de benzhydryle.*

Le *bromure de benzhydryle* a été préparé par action du tribromure de phosphore sur une solution de benzhydrol dans le tétrachlorure de carbone (12).

Le *chlorure de benzhydryle* est obtenu selon Gilman et Kirby (13), en combinant du chlorure de thionyle à une solution toluénique de benzhydrol.

3) *Préparation du tétraphényl éthane* V.

Schönberg et Mustapha (14) indiquaient une voie élégante pour obtenir du tétraphényléthane (V). Nous avons donc essayé d'irradier par des rayons ultraviolet une solution de diphényl méthane, contenant de la quinone, mais n'avons pu obtenir de tétraphényléthane.

Nous avons préparé ce dernier par une réaction de Friedel et Grafts (15) entre le tétrabromoéthane symétrique et le benzène en présence de chlorure d'aluminium (expérience 25).

4) *Préparation de l'acide diphényl-3,3 propionique* (IX) (16).

Le benzène se fixe sur la double liaison de l'acide cinnamique en présence de chlorure d'aluminium pour donner l'acide diphényl-3,3 propionique (IX) (expérience 26).

TABLEAU I

Expériences	Mol d'ester (XII)	Mole de $ZnBr_2$	Conditions expérimentales			Rdt en acide benzoïque	Rdt en ester récupéré	Rdt en carbure éthylénique
17	1	0,015	Excès de zinc	110°	16 h	0 %	95 %	
	1	0,015	Excès de zinc	125°	40 h	0 %	95 %	
	1	0,15	Excès de zinc	125°	16 h	28 %	63 %	
	1	0,15	Excès de zinc	125°	40 h	66 %	10 %	
18	1	1	Excès de zinc	125°	40 h	100 %	0 %	91 %
19	1	2	Pas de zinc	125°	16 h	28 %		

2) *Benzoate de p-méthoxy benzyle* (XIII).

Du bromure de zinc déposé sur un excès de zinc attaque l'ester (XIII). On obtient ainsi de l'acide benzoïque avec un rendement de 100 %. (expérience 20). Nous avons étudié les produits non extractibles par les bases mais n'avons pu isoler de produits cristallisés en particulier le *di*-(*p*-méthoxy-phényl) éthane (XV).

IV. *Préparation annexes.*

1) *Préparation des esters.*

— *Acétate de benzhydryle* I.

Il est préparé, avec un rendement de 90 %, par action de l'anhydride acétique sur du benzhydrol en présence de pyridine (expérience 21).

— *Ester benzoïque du benzhydrol, du dicyclohexyl carbinol et du p-anisyl carbinol.*

Nous avons fait réagir le chlorure de benzoyle sur une solution benzénique de l'alcool correspondant en présence de pyridine. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau II.

TABLEAU II

Alcool	Rendement en benzoate		Références	Expériences
Benzhydrol	93 %	(X) F = 89-90°	10	22
Dicyclohexyl carbinol	84 %	(XII) F = 65,5-66,5°	inconnu	23
p-anisyl carbinol	100 %	(XIII) F = 36-37°	inconnu	24

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un microscope à platine chauffante.

Expérience 1 : Action du zinc et de l'α-bromosuccinate d'éthyle (II) *sur l'acétate de benzhydryle* (I).

1,5/100 mol d'acétate de benzhydryle (I) et 3,75/100 mol d'α-bromosuccinate d'éthyle (II) sont dissous dans 15 cm³ de xylène. Le mélange est versé dans un tube à essais ($d = 30$ mm) placé dans un bain d'huile à 100°. On ajoute alors 200 g de zinc en limaille non activé. La température est portée progressivement à 110° puis maintenue pendant 16 h à cette température.

Pour hydrolyser le mélange réactionnel, on le transfère dans un erlenmeyer de 500 cm³ et on l'attaque 3 fois successivement avec de l'eau, avec un mélange [H_2O : 450 cm³, dioxane : 500 cm³, SO_4H_2 : 50 cm³] et avec de l'éther. On filtre sur verre fritté et on rince le zinc par de l'éther. La couche organique est alors lavée deux fois par la potasse N/4, puis une fois à l'eau afin de séparer les produits d'autocondensation de l'ester bromé sur lui-même, extractibles par les bases. Après séchage sur sulfate de sodium et élimination de l'éther et du xylène, on obtient une huile non acide pesant 4,332 g.

Saponification.

Ces 4,332 g sont saponifiés par une solution de 6,7 g de NaOH dans 240 cm³ d'alcool maintenue à 75° pendant 16 h. On acidifie par l'acide chlorhydrique dilué et extrait deux fois à l'éther. Les solutions éthérées sont réunies puis traitées deux fois par la potasse N/4. On sépare ainsi :

α) *Couche potassique.* — 1,020 g de cristaux qui, séchés au pistolet de Fischer, fondent entre 160 et 170°. Après estérification par une solution éthérée de diazométhane, on isole 1,073 g d'un produit partiellement solide. Une cristallisation dans l'oxyde

d'isopropyle donne 877 mg; F = 100-108° (Rdt = 19 %). Par recristallisation dans l'oxyde d'isopropyle, on obtient du carbométhoxy-3 diphényl-4,4 butyrate de méthyle (VI); F = 109,5-110,5°.

Analyse $C_{19}H_{20}O_4$: Calc. % : C 73,06 H 6,45
Tr. : 73,21 6,60.

Ce composé est identique au carbométhoxy-3 diphényl-4,4 butyrate de méthyle préparé dans l'expérience 18 du *chapitre* précédent (IR et F).

β) *Couche organique.* — 1,533 g d'huile jaune. Une cristallisation dans l'alcool donne :

1° 265 mg; F = 200-212° (Rdt = 10,5 %). Plusieurs recristallisations dans de l'alcool ou du benzène permettent d'obtenir du tétraphényléthane (V) de pureté satisfaisante; F = 213,5-214°.

Analyse $C_{26}H_{22}$: Calc. % : C 93,37 H 6,63
Tr. : 93,13 6,44.

Ce composé est identique au tétraphényléthane préparé selon la méthode de Friedel et Crafts dans l'expérience 27 (IR et F).

2° Les eaux-mères, évaporées, contiennent 1,260 g de cristaux huileux qui sont chromatographiés sur 40 g d'alumine. Il s'élue dans l'éther de pétrole la presque totalité du produit, 1,005 g d'huile.

Un entraînement fractionné à la vapeur d'eau donne les résultats suivants :

— 1re fraction entraînée par 150 cm³ d'eau : 511 mg. En cristallisant dans l'alcool, on obtient 69 mg; F bain d'eau = 25° (Rdt = 3 %). Après une recristallisation dans l'alcool, on isole un produit F = 25° identique au diphénylméthane (III) (IR et F).

Analyse $C_{13}H_{12}$: Calc. % : C 92,81 H 7,19
Tr. : 92,87 7,15.

— 2e fraction entraînée par 150 cm³ d'eau : 160 mg non cristallisable.

— Le résidu pèse 302 mg. En cristallisant dans l'alcool, on isole 140 mg; F = 208-213° (Rdt = 5,5 %). Plusieurs recristallisations dans des mélanges benzène-éther de pétrole permettent d'obtenir du tétraphényléthane pur (V); F = 213,5-4°.

Expérience 2 : Action du zinc et du bromacétate d'éthyle (VII) *sur l'acétate de benzhydryle* (I).

1,5/100 mol d'acétate de benzhydryle (I) et 3,75/100 mol de bromacétate d'éthyle (VII) sont traités comme dans l'expérience (I). Après hydrolyse, on isole une couche organique qui, lavée par de la potasse N/4 et de l'eau, séchée et évaporée, conduit à 3,536 g de cristaux huileux. Ce produit est saponifié par une solution alcoolique de soude maintenue à 75° pendant 16 h. On acidifie par l'acide chlorhydrique dilué et extrait deux fois à l'éther. Les couches organiques, réunies, sont traitées deux fois par la potasse N/4, on obtient :

α) *Couche potassique.* — 1,768 g de cristaux huileux. La cristallisation de 200 mg dans du tétrachlorure de carbone donne 178 mg; F = 150-156° (Rdt = 52 %). Quatre recristallisations dans le tétrachlorure de carbone sont nécessaires à la purification de l'acide diphényl-3,3 propionique (IX); F = 156,5-157,5°.

Analyse $C_{15}H_{14}O_2$: Calc. % : C 79,62 H 6,24
Tr. : 80,03 6,07.

Ce composé est identique à l'acide diphényl-3,3 propionique (IX) synthétisé dans l'expérience 26 (IR et F).

β) *Couche organique.* — 1,208 g de produit partiellement cristallisé. On chromatographie sur 20 g d'alumine. L'éther de pétrole n'entraîne que des traces d'huile mais le benzène élue 645 mg d'un composé cristallisé F = 174-211°. Par recristallisation dans un mélange 1/1 de benzène et d'éther de pétrole, on obtient 561 mg; F = 197-221° (Rdt = 22 %). Quatre recristallisations dans le même mélange benzène-éther de pétrole, permettent d'arriver à un composé F = 213-214° identique au tétraphényléthane (V) préparé dans l'expérience 25 (IR et F).

Expérience 3 : Action du zinc et du bromacétate d'éthyle (VII) *sur le benzoate de benzhydryle* (X).

On met en présence 1,5/100 mol de benzoate de benzhydryle (X) et 3,75/100 mol de bromacétate d'éthyle (VII) dans les mêmes conditions que précédemment. Après hydrolyse du mélange réactionnel, la couche organique est extraite deux fois par la potasse N/4 et la couche potassique est également étudiée.

a) *Couche potassique.* — On acidifie par l'acide oxalique N et extrait à l'éther. Après élimination du solvant, on obtient 2,350 g de cristaux huileux. Une solution éthérée de 430 mg est filtrée sur noir animal. On recueille 328 mg; F = 109-121° (Rdt = 98 %) d'un composé ayant tendance à se sublimer. Après recristallisation dans l'heptane, on obtient de l'acide benzoïque (XI); F = 121,5-123,5°. Une sublimation à 80° sous 15 mm donne un composé F = 121,5-123,5° identique à de l'acide benzoïque (IR et F).

Analyse $C_7H_6O_2$: Calc. % : C 68,84 H 4,95
Tr. : 69,07 4,92.

b) *Couche organique.* — 3,460 g d'huile. On saponifie, comme dans l'expérience 1, par une solution alcoolique de soude maintenue à 75° pendant 16 h. On acidifie et extrait deux fois à l'éther; les couches organiques sont traitées deux fois par la potasse N/4. On obtient :

α) *Couche potassique.* — 2,006 g; F = 140-152° (Rdt = 59 %). Après recristallisation dans le tétrachlorure de carbone, on isole un composé F = 156,5-157,5° identique à l'acide diphényl-3,3 propionique (IX) obtenu dans l'expérience 26 (IR et F).

Analyse $C_{15}H_{14}O_2$: Calc. % : C 79,62 H 6,24
Tr. : 79,46 6,18.

β) *Couche organique.* — 1,390 g de cristaux huileux. Deux cristallisations dans un mélange 1/1 de benzène et d'éther de pétrole conduisent à un produit 152 mg; F = 207-212° (Rdt = 6 %). Un échantillon pur est obtenu par recristallisation dans le même solvant F = 213-214°. Ce composé est identique au tétraphényléthane (V) obtenu dans l'expérience 25 (IR et F).

Expérience 4 : Action du zinc et du bromacétate d'éthyle (VII) *sur l'ester benzoïque* (XII) *du dicyclohexyl carbinol à* 110° *pendant* 16 h.

0,5/100 mol d'ester benzoïque (XII) du dicyclohexyl carbinol et 1,25/100 mol de bromacétate d'éthyle (VII) sont dissous dans 5 cm³ de xylène. Le mélange réactionnel est traité comme dans l'expérience 3.

a) *Couche potassique.* — Nous n'avons pu isoler d'acide benzoïque (XI).

b) *Couche organique.* — 1,440 g; F = 53-65° (Rdt = 96 %). Par recristallisation dans l'alcool aqueux, on obtient un composé F = 65,5-66,5° identique à l'ester benzoïque (XII) de départ (IR et F).

Expérience 5 : Action du zinc et d'une faible quantité de bromacétate d'éthyle (VII) *sur l'ester benzoïque* (XII) *du dicyclohexyl carbinol à* 125° *pendant* 40 h.

0,5/100 mol de benzoate (XII) et 0,15/100 mol de bromacétate d'éthyle (VII) sont dissous dans 5 cm³ de xylène et versés dans un tube à essais (*d* = 18 mm), lui-même placé dans un bain d'huile thermostatisé à 100°. On ajoute 70 g de zinc et on élève progressivement la température à 125°. Le mélange réactionnel, maintenu à cette température pendant 40 h est ensuite traité comme dans l'expérience 3.

a) *Couche potassique.* — 95 mg; F = 110-121° (Rdt = 15,5 %). Après recristallisation dans l'heptane et sublimation à 80°/15 mm, on obtient de l'acide benzoïque (XI); F = 121,5-123,5°.

b) *Couche organique.* — 1,400 g d'huile devenant peu à peu solide. Une cristallisation dans l'alcool aqueux permet d'isoler 1,104 g; F = 64-66° (Rdt = 74 %). Une nouvelle recristallisation dans l'alcool aqueux donne un composé F = 65,5-66,5° identique au benzoate (XII) de départ (IR et F).

Expérience 6 : Action du zinc et du bromacétate d'éthyle (VII) *sur le benzoate de p-méthoxybenzyle* (XIII).

On fait réagir 1,5/100 mol de benzoate de *p*-méthoxybenzyle et 3,75/100 mol de bromacétate d'éthyle. Le mode opératoire est celui décrit dans l'expérience 3. On obtient :

a) *Couche potassique.* — 2,220 g de cristaux huileux. La sublimation de 335 mg à 80°/15 mm donne 250 mg; F = 121,5-123,5° (Rdt = 91 %) d'acide benzoïque.

b) *Couche organique.* — 2,760 g que l'on saponifie de la manière habituelle par une solution alcoolique de soude maintenue à 75° pendant 16 h.

α) Couche potassique. — 463 mg d'huile d'où nous n'avons pu isoler l'acide *p*-anisyl propionique.

β) Couche organique. — 1,950 g d'huile. Un entraînement à la vapeur d'eau laisse 1,485 g de résidu que nous n'avons pu cristalliser.

Expérience 7 : Action du zinc et du bromacétate d'éthyle (VII) *sur le diphénylméthane* (III).

On combine 1,5/100 mol de diphénylméthane et 3,75/100 mol de bromacétate d'éthyle selon les conditions expérimentales décrites dans l'expérience 1. La couche organique lavée par la potasse et l'eau, donne 2,740 g.

Saponification.

On traite ce produit par une solution alcoolique de soude maintenue à 75° pendant 16 h. On obtient comme précédemment :

α) *Couche potassique.* — Traces de résines.

β) *Couche organique.* — 2,206 g. Le produit est solide à 0° (Rdt = 88 %). Après recristallisation dans l'alcool aqueux, on obtient un composé F bain d'eau = 25°, identique au diphénylméthane (III) de départ (IR et F).

Expérience 8 : Réaction entre le bromure de benzhydryle (XVII), *le bromacétate d'éthyle et le zinc.*

Dans un tube à essais (*d* = 15 mm), on verse 0,3/100 mol de bromure de benzhydryle, 0,75/100 mol de bromacétate d'éthyle et 3 cm³ de xylène. La réaction étant fortement exothermique, on ajoute à la température ordinaire 40 g de zinc en limaille. Le tube est placé dans un bain d'huile dont on élève progressivement la température jusqu'à 110°. Le mélange réactionnel est ensuite maintenu à 110° pendant 16 h. Après traitements analogues à ceux décrits dans l'expérience 1, on isole 625 mg de cristaux huileux que l'on saponifie à 75° pendant 16 h, on obtient :

α) *Couche potassique.* — 25 mg de résines.

β) *Couche organique.* — 550 mg de cristaux huileux. Après une recristallisation dans un mélange 1/1 de benzène et d'éther de pétrole, on recueille 285 mg de produit F = 190-209° (Rdt = 57 %). Après recristallisation dans le même solvant, on obtient du traphényl éthane F = 213-214°.

Expérience 9 : Réaction entre le chlorure de benzhydryle, le bromacétate d'éthyle et le zinc.

On utilise 0,3/100 mol de chlorure de benzhydryle [préparé par la méthode de Gilman et Kirby (13)], 0,75/100 mol de bromacétate d'éthyle et un mode expérimental voisin de celui de l'expérience précédente. La couche organique pesant 620 mg est saponifiée. On obtient, après traitements habituels :

α) *Couche potassique.* — 10 mg de résines.

β) *Couche organique.* — 510 mg de cristaux huileux.

Deux recristallisations dans un mélange 1/1 de benzène et d'éther de pétrole sont nécessaires pour obtenir 312 mg F = 200-212° (Rdt = 62 %). Après encore trois recristallisations dans le même solvant, on obtient du tétraphényléthane F = 213-214°.

Expérience 10 : Action du zinc et d'une trace de bromacétate d'éthyle (VII) *sur le benzoate de benzhydryle* (X).

On ajoute 2,25/1 000 mol de bromacétate d'éthyle (VII) à une solution de 1,5/100 mol de benzoate de benzhydryle (X) dans 15 cm³ de xylène. On opère comme pour l'expérience 3 et sépare ainsi :

a) *Couche potassique.* — 1,785 g ; F = 121,5-123,5° (Rdt = 97 %) d'un composé identique à l'acide benzoïque obtenu dans l'expérience 3 (IR et F).

b) *Couche organique.* — 2,896 g de cristaux huileux.

Par cristallisation de 542 mg dans un mélange 1/1 de benzène et d'éther de pétrole, on obtient 260 mg de produit F = 207-212° (Rdt = 54 %). On recristallise dans le même solvant et on aboutit à un composé F = 213-214° identique au tétraphényléthane (V) obtenu dans l'expérience 25 (IR et F).

Expérience 11 : Action du bromure de zinc sur le benzoate de benzhydryle (X) *en solution dans le xylène.*

On ajoute 0,6/100 mol de bromure de zinc commercial à une solution de 0,3/100 mol de benzoate de benzhydryle dans 3 cm³ de xylène. Le mélange hétérogène est maintenu à 110° pendant 16 h. Après hydrolyse et extraction par la potasse N/4, on obtient :

a) *Couche potassique.* — 335 mg ; F = 120-122° (Rdt = 91,5 %). Une sublimation à 70°/15 mm permet d'obtenir l'acide benzoïque (XI) F = 121,5-123,5°.

b) *Couche organique.* — 750 mg d'huile. On élimine les dernières traces de xylène sous une pression partielle de 1 mm de Hg. Le produit obtenu, non cristallisable, correspond vraisemblablement au diphényl xylyl méthane (XXIII) (Rdt = 42 %).

Analyse $C_{21}H_{20}$: Calc. % : C 92,64 H 7,36
Tr. : 92,83 7,36.

Expérience 12 : Action du bromure de zinc sur le bromure de benzhydryle (XVII) *en solution dans le xylène.*

On ajoute 0,6/100 mol de bromure de zinc à 0,3/100 mol de bromure de benzhydryle (XVII) dissous dans 3 cm³ de xylène. Ce mélange hétérogène est placé dans un tube à essai maintenu à 100°. On élève la température jusqu'à 110°. Dès le début, il se dégage des fumées d'acide bromhydrique. Après 16 h de chauffage, on peut isoler 820 mg d'huile correspondant au diphényl xylyl méthane (XXIII).

Analyse $C_{21}H_{20}$: Calc. % : C 92,64 H 7,36
Tr. : 92,81 7,40.

Expérience 13 : Action du bromure de zinc sur le benzoate de benzhydryle en solution dans la diméthyl formamide.

0,36/100 mol de bromure de zinc commercial et 0,28/100 mol de benzoate de benzhydryle sont dissous dans 3 cm³ de diméthylformamide. On maintient le mélange à 110° pendant 16 h et on obtient :

a) *Couche potassique.* — 10 mg de résines.

b) *Couche organique.* — 788 mg ; F = 76-88° (Rdt = 96 %). Après recristallisation dans l'oxyde d'isopropyle, on retrouve du benzoate de benzhydryle F = 89-90°.

Expérience 14 : Action du zinc et du bromure de zinc sur le benzoate de benzhydryle (X).

Préparation du bromure de zinc.

Dans un erlenmeyer de 500 cm³, on met 200 cm³ de tétrachlorure de carbone distillé et conservé sur potasse, 5 cm³ d'éther anhydre et 100 g de zinc en limaille, ce qui représente la moitié du zinc nécessaire à la réaction de Reformatsky envisagée. On ajoute alors rapidement 0,12 cm³ de brome représentant 2,25/1 000 mol de brome. On bouche soigneusement et agite la solution qui se décolore lentement. Lorsque le brome a réagi, on évapore le solvant sous vide.

Action sur le benzoate de benzhydryle (X).

Dans un tube à essai (*d* = 30 mm) on dissout 1,5/100 mol de (X) dans 15 cm³ de xylène et on verse un mélange de 100 g de zinc en limaille et 100 g de zinc recouvert de bromure de zinc. On élève peu à peu la température à 110°. Après 16 h de chauffage, on jette dans l'eau et on extrait les produits de la réaction selon le mode opératoire décrit dans l'expérience 3.

a) *Couche potassique.* — 1,800 g ; F = 120-122° (Rdt = 97 %). Une recristallisation dans l'heptane permet d'obtenir un composé F = 121,5-123,5° identique à l'acide benzoïque (IR et F).

b) *Couche organique.* — 2,575 g d'huile. Une analyse permet de montrer que le produit ne contient pas de brome. Après deux cristallisations successives de 475 mg de substance dans un mélange 1/1 de benzène et d'éther de pétrole, on obtient 192 mg d'un produit F = 198-211° (Rdt = 42 %). Par recristallisation, on aboutit à un composé F = 213-214° identique au tétraphényléthane (V) préparé dans l'expérience 27 (IR et F). Un échantillon est sublimé à 125°/0,05 mm.

Analyse $C_{26}H_{22}$: Calc. % : C 93,37 H 6,63
Tr. : 93,53 6,75.

Expérience 15 : Action du zinc et d'une trace de bromure de zinc sur le benzoate de benzhydryle (X).

200 g de zinc et 0,225/1 000 mol de bromure de zinc, préparés selon le mode opératoire décrit au cours de l'expérience précédente, sont versés dans une solution xylénique renfermant 1,5/100 mol de benzoate de benzhydryle. On opère comme dans l'expérience 14.

a) *Couche potassique.* — 1,798 g; F = 119-122° (Rdt = 97 %). Par recristallisation dans l'heptane, on obtient un composé F = 121,5-123,5° identique à l'acide benzoïque (XI) (IR et F).

b) *Couche organique.* — 2,635 g de produit huileux. Deux recristallisations de 680 mg de substance dans un mélange 1/1 de benzène et d'éther de pétrole donnent 389 mg; F = 202-212° (Rdt = 60 %) Par recristallisation dans le même solvant on arrive à un composé F = 213-214° identique au tétraphényléthane (V) obtenu dans l'expérience précédente (IR et F).

Expérience 16 : Action du zinc sur le benzoate de benzhydryle (X).

On fait réagir 180 g de zinc sur une solution xylénique de 1,5/100 mol de benzoate de benzhydryle (X) à 110° pendant 16 h. Le mode opératoire est analogue à celui de l'expérience 3.
On sépare ainsi :

a) *Couche potassique.* — 10 mg de résines.

b) *Couche organique.* — 4,200 g; F = 86-89° (Rdt = 97 %). Une recristallisation dans l'oxyde d'isopropyle conduit à un composé F = 89-90° identique au benzoate de benzhydryle de départ (IR et F).

Expérience 17 : Action du zinc et d'une trace de bromure de zinc sur l'ester benzoïque (XII) *du dicyclohexyl carbinol à* 110° *pendant* 16 h.

On traite 65 g de zinc selon la méthode décrite dans l'expérience 15 de façon à lui ajouter 0,075/1 000 mol de bromure de zinc. On verse le produit ainsi obtenu dans une solution de 0,5/100 mol de benzoate (XII) dans 5 cm³ de xylène. Le mélange réactionnel est maintenu 16 h à 110°. On reprend par l'eau et on extrait à la potasse N/4 de la façon habituelle :

a) *Couche potassique.* — 25 mg de résines.

b) *Couche organique.* — 1,425 g; F = 65,5-66,5° (Rdt = 95 %) identique à l'ester benzoïque (XII) de départ (IR et F).

Expérience 18 : Action du zinc et du bromure de zinc sur l'ester benzoïque (XII) *du dicyclohexyl carbinol.*

Dans un tube à essai (d = 18 mm) on place 0,5/100 mol de benzoate (XII) dissous dans 5 cm³ de xylène. On ajoute 65 g de zinc préparé comme dans l'expérience 15 mais renfermant 0,5/100 mol de bromure de zinc. Le mélange réactionnel est maintenu 16 h à 125°.

a) *Couche potassique.* — 610 mg; F = 118-121° (Rdt = 100 %). Une sublimation à 70°/15 mm permet d'isoler de l'acide benzoïque (XI) F = 121,5-123,5° identique au composé obtenu dans l'expérience 3 (IR et F).

b) *Couche organique.* — 810 mg de produit huileux et assez fluide. Par rectification, on isole le cyclohexylidène-cyclohexylméthane (XXV) dont les caractéristiques physiques sont analogues à celles publiées par Sabatier et Mailhe (17) : Eb/12 mm = 124-125° Rdt = 91 % n_D^{18} = 1,4950.

Analyse $C_{13}H_{22}$: Calc. % : C 87,56 H 12,44
Tr. : 87,71 12,20.

Nous avons vérifié, en hydrogénant sur Ni de Raney le composé obtenu, qu'il contient bien une double liaison.

Expérience 19 : Action du bromure de zinc sur l'ester benzoïque (XII) *du dicyclohexyl carbinol.*

On met en présence 0,3/100 mol d'ester (XII), 0,6/100 mol de bromure de zinc commercial et 3 cm³ de xylène. Le mélange réactionnel maintenu à 125° est agité pendant 16 h. Après traitements habituels on isole, en couche potassique, 102 mg d'un produit F = 108-122° (Rdt = 28 %). Par sublimation, on obtient de l'acide benzoïque pur F = 121,5-123,5°.

Expérience 20 : Action du zinc et du bromure de zinc sur le benzoate de p-méthoxybenzyle (XIII).

65 g de zinc et 0,5/100 mol de bromure de zinc, préparé selon le mode opératoire décrit dans l'expérience 14, sont mis en présence de 0,5/100 mol de benzoate de *p*-méthoxybenzyle dissous dans 5 cm³ de xylène. On isole :

a) *Couche potassique.* — 610 mg F = 120-122° (Rdt = 100 %). Une recristallisation dans l'heptane permet d'obtenir de l'acide benzoïque (XI) F = 121,5-123,5°.

b) *Couche organique.* — 1,010 g d'huile.

Plusieurs essais de cristallisation dans l'alcool à 95° ou l'oxyde d'isopropyle ont échoués.

Expérience 21 : Préparation de l'acétate de benzhydryle (I).

7,5/100 mol de benzhydrol et 12,5/100 mol d'anhydride acétique sont dissous dans 60 cm³ de benzène. On ajoute 1/10 mol de pyridine. Le mélange réactionnel est maintenu 16 h à 50°. Après élimination de l'anhydride acétique en excès et de la pyridine, on isole 16 g d'huile qui cristallise dans l'heptane. On recueille ainsi 14,3 g; F = 40,5-41° (Rdt = 88 %). Par recristallisation dans l'heptane, on obtient de l'acétate de benzhydryle F = 40 3/4-41°.

Expérience 22 : Préparation du benzoate de benzhydryle (X).

7,5/100 mol de benzhydrol et 15/100 mol de chlorure de benzoyle sont dissous dans 80 cm³ de benzène. On ajoute 7,5/100 mol de pyridine. Un précipité blanc se forme. On laisse à température ordinaire pendant 16 h avec agitation. On extrait de façon habituelle en éliminant l'excès de chlorure de benzoyle par la soude et la pyridine par l'acide chlorhydrique. L'évaporation du solvant laisse un résidu pesant 24,5 g. Une cistallisation dans l'heptane donne 20,2 g de produit F = 75-85° (Rdt = 93 %). Une recristallisation dans l'heptane suivie de deux recristallisations dans l'oxyde d'isopropyle permet d'obtenir du benzoate de benzhydryle F = 89-90° (IR).

Expérience 23 : Préparation de l'ester benzoïque (XII) *du dicyclohexyl carbinol.*

5/100 mol de dicyclohexyl carbinol et 1/10 mol de chlorure de benzoyle sont dissous dans 80 cm³ de benzène. On ajoute 5/100 mol de pyridine. Le mélange réactionnel est agité pendant 48 h à la température ordinaire. Après traitements habituels, on isole 21 g d'huile qui cristallise peu à peu. On recristallise dans de l'alcool à 95 ou 85 %. On obtient 12,6 g (Rdt = 84 %) de produit F = 62-66°. Deux autres recristallisations dans l'alcool à 85 % permettent d'obtenir le composé désiré (XII) F = 65,5-66,5°.

Analyse $C_{20}H_{28}O_2$: Calc. % : C 79,95 H 9,39
Tr. : 80,01 9,41.

Expérience 24 : Préparation du benzoate de p-méthoxybenzyle (XIII).

4/100 mol d'alcool *p*-méthoxy benzylique et 8/100 mol de chlorure de benzoyle sont dissous dans 60 cm³ de benzène. On ajoute 4/100 mol de pyridine; un précipité blanc se forme.
Le mélange réactionnel est agité pendant 16 h à température ordinaire. Après extraction, on isole 12,90 g d'un produit huileux. Plusieurs recristallisations dans l'oxyde d'isopropyle permettent d'obtenir du benzoate de *p*-méthoxybenzyle F = 36-37° (Rdt quantitatif).

Expérience 25 : Préparation du tétraphényléthane (V).

On utilise la réaction décrite par Friedel et Crafts, entre le tétrabromoéthane, le benzène et le chlorure d'aluminium (15). Après recristallisations dans le benzène ou l'alcool, on obtient un composé F = 213-214° identique au tétraphényléthane provenant des réactions de Réformatsky (IR et F).

Analyse $C_{26}H_{22}$: Calc. % : C 93,37 H 6,63
Tr. : 93,42 6,75.

Expérience 26 : Préparation de l'acide diphényl-3,3 propionique (IX).

On utilise la méthode de Roelsch (16). 6,7 g d'acide cinnamique sont dissous dans 100 g de benzène et on ajoute 10 g de chlorure d'aluminium. La réaction dure 5 h à 0°. Après extraction, on isole 8,410 g; F = 115-130°. Après plusieurs recristallisations dans le tétrachlorure de carbone et l'alcool aqueux, on obtient l'acide diphényl-3,3 propionique F = 156,5-157,5° identique à l'acide obtenu dans l'expérience 2 (IR et F).

Analyse $C_{15}H_{14}O_2$: Calc. % : C 79,62 H 6,24
Tr. : 79,81 6,36.

Bibliographie.

(1) Recherches sur les organométalliques I : B. Gastambide, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 702.
(2) Recherches sur les organométalliques II : B. Gastambide

et Mme GASTAMBIDE-ODIER, *Bull. Soc. chim.*, 1956, pp. 1203-1209.
(3) Recherches sur les organométalliques III : Chapitre premier.
(4) R. C. FUSON et D. E. BRASURE, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 3131-3132.
(5) L. F. FIESER et H. HEYMANN, *J. amer. chem. Soc.*, 1942, **64**, 376-382.
(6) C. R. HAUSER, P. O. SAPERSTEIN et J. C. SHIVERS, *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 606-608.
(7) R. T. ARNOLD et R. W. LIGETT, *J. amer. chem. Soc.*, 1945, **67**, 337-338 et 1949, **71**, 2021-2023.
(8) STADNIKOFF, *Ber.*, 1914, **47**, 2133-2142.
(9) SALKIND, *Journal Russe Soc. Phys. Chim.*, t. XLVI.
(10) Ed. LINNEMANN, *Ann. Chem.*, 1865, **133**, 20.
(11) B. GASTAMBIDE, *Thèse*, Mai 1953.
(12) L. CLAISEN, *Ann. Chem.*, 1925, **442**, 245.
(13) H. GILMAN et J. E. KIRBY, *J. amer. chem. Soc.*, 1926, **48**, 1735.
(14) SCHONBERG et MUSTAPHA, *J. chem. Soc.*, 1944, pp. 67-71.
(15) R. ANSCHUTZ, *Ann. Chem.*, 1886, **235**, 196.
(16) C. F. KOELSCH, H. HOCHMANN et C. D. LECLAIRE, *J. amer. chem. Soc.*, 1943, **65**, 59.
(17) SABATIER et MAILHE, *C. R. Acad. Sci.*, 1904, **139**, 346.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *Résonance magnétique électronique des radicaux libres organiques.* »

Vu et approuvé :
Paris, le 11 mai 1962.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1962).